

Université de Montréal

**Étude de semi-conducteurs par spectroscopie d'excitation cohérente
multidimensionnelle**

par
Pascal Grégoire

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique

Juillet, 2017

© Pascal Grégoire, 2017.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Étude de semi-conducteurs par spectroscopie d'excitation cohérente
multidimensionnelle**

présentée par:

Pascal Grégoire

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

William Witzak-Krempa,	président-rapporteur
Richard Leonelli,	directeur de recherche
Carlos Silva,	codirecteur
Stéphane Kéna-Cohen,	membre du jury
Jacques-E. Moser,	examineur externe
Dominic Rochefort,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 10 Octobre 2017

RÉSUMÉ

La spectroscopie multidimensionnelle est une technique d'optique ultrarapide qui permet de révéler divers mécanismes cohérents, tant électroniques que vibrationnels. Avec une séquence contrôlée d'impulsions laser, on peut extraire les corrélations entre différents niveaux énergétiques d'un matériau ou d'un composé et suivre leur évolution avec une résolution temporelle de l'ordre de la femtoseconde. Le schéma expérimental utilisé correspond à une technique d'excitation, où une séquence de quatre impulsions colinéaires modulées en phase génère les signaux non linéaires d'intérêt. Ceux-ci sont isolés à travers la photoluminescence totale de l'échantillon par une méthode de détection synchrone et permettent de construire un spectre 2D.

La spectroscopie d'excitation multidimensionnelle est appliquée pour une première fois à l'étude de matériaux semi-conducteurs variés. Elle permet de s'affranchir du désordre et de mesurer la largeur homogène d'un polymère semi-conducteur, le P3HT, un matériau modèle en électronique organique. La mesure confirme la nature des photoexcitations du P3HT, soit un exciton délocalisé en 2D, sa fonction d'onde s'étendant le long des chaînes de polymère ainsi qu'entre chaînes adjacentes. La largeur homogène ne variant pas avec la température, on peut en déduire que le désordre statique limite la longueur de cohérence de l'exciton même à température pièce.

La réponse expérimentale d'un dispositif photovoltaïque à base de pérovskite permet d'illustrer un cas où la technique d'excitation n'est pas applicable en spectroscopie 2D. Un mélange de populations, identifiable par une dépendance sous-linéaire de l'émission en fonction de l'intensité d'excitation, cause alors un signal *incohérent* qui camoufle le signal multidimensionnel cohérent. Un modèle théorique révèle la ressemblance entre ces deux signaux, ressemblance toutefois fortuite car le signal incohérent contient simplement l'information sur la réponse linéaire de l'échantillon, on ne peut en déduire des corrélations entre les niveaux énergétiques. La modélisation du mélange de populations et des simulations de la réponse cohérente 2D permettent de déterminer quels types de matériaux sont adaptés pour la technique d'excitation et quelles sont les évidences d'une contamination de la mesure par le signal incohérent.

Le mélange de populations contient en soit des informations intéressantes sur la dynamique des excitations optiques, comme le montre notre étude d'une microcavité à polaritons à base de GaAs/AlGaAs. Le polariton est une quasi-particule hybride lumière-matière se manifestant lors du couplage fort entre un exciton et un photon piégé dans une microcavité optique. Au delà d'une certaine densité critique, un gaz de polaritons peut effectuer une transition de phase vers un condensat de Bose-Einstein, provoquant une émission de lumière cohérente ayant une intensité fortement non linéaire en fonction de la densité de polaritons. La relaxation stimulée des polaritons prévient ainsi la mesure d'un spectre 2D par la technique d'excitation, le mélange de populations y étant très important au delà du seuil de condensation. Il permet toutefois de révéler le temps de formation du condensat et il contient la signature des différents mécanismes en jeux lors de la thermalisation.

Mots clés: Spectroscopie multidimensionnelle, optique ultrarapide, semi-conducteur, modulation de phase, polymère semi-conducteur, polariton, microcavité optique, mélange de populations.

ABSTRACT

Multidimensional spectroscopy is an ultrafast optics technique which allows to reveal various electronic and vibrational coherent mechanisms. Using a controlled sequence of laser pulses, one can extract the correlations between different energy levels of a material or a compound and follow their evolution on a femtosecond timescale. The experimental system corresponds to an excitation technique, where a sequence of four phase modulated colinear pulses generates the desired nonlinear signals. These signals are isolated through the sample's total photoluminescence with a synchronous detection method and allow to construct a 2D spectrum.

Multidimensional excitation spectroscopy is applied for the first time to study diverse semiconducting materials. In P3HT, a semiconducting polymer being a model material in organic electronics, this technique can circumvent the effects of disorder and extracts the homogeneous line width. The measurement confirms the nature of P3HT photoexcitations, an exciton delocalized in two dimensions with a wave function expanding along polymer backbone as well as between adjacent chains. Since the homogeneous line width does not vary with temperature, it can be deduced that static disorder limits the exciton coherence length even up to room temperature.

The experimental response of a perovskite photovoltaic cell illustrates a case where the excitation technique is not applicable in 2D spectroscopy. In that instance, a population mixing, identified by a sublinear dependence of the emission with excitation density, causes an *incoherent* signal that hide the multidimensional coherent signal. A theoretical model reveals the similarities between those two signals, which can be misleading since the incoherent signal simply contains information about the sample linear response. It can not show the correlations between energy levels. The modeling of population mixing and simulations of the 2D coherent response allow to determine which types of materials are adapted for the excitation technique and what are the evidences of a contamination of the measurement by the incoherent signal.

However, the population mixing can still enlighten us on the dynamic of optical excitations, as shown by our study of an GaAs/AlGaAs polariton microcavity. A polariton

is an hybrid light-matter quasiparticle caused by the strong coupling between an exciton and a photon trapped in an optical microcavity. Above a given critical density, a polariton gaz undergoes a phase transition to a Bose-Einstein condensate, provoking the emission of coherent light with a strong nonlinear behavior with respect to polariton density. Thereby, the polariton stimulated relaxation prevents the acquisition of a 2D spectrum with the excitation technique, the population mixing being too important around the condensation threshold. Still, the population mixing signal reveals the condensate formation time and the signature of various thermalisation mechanisms.

Keywords: Multidimensional spectroscopy, ultrafast optics, semiconductor, phase modulation, semiconducting polymer, polariton, optical microcavity, population mixing.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES	xvii
DÉDICACE	xix
REMERCIEMENTS	xxi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Spectroscopie résolue en temps	1
1.2 Spectroscopie cohérente multidimensionnelle	2
1.3 Plan de la thèse	4
CHAPITRE 2 : THÉORIE : LA SPECTROSCOPIE COHÉRENTE MULTIDIMENSIONNELLE	7
2.1 Opérateur densité et moyenne statistique d'un état quantique	7
2.2 Évolution de la matrice densité et opérateur d'évolution	9
2.3 Déphasage et relaxation	10
2.4 Représentation d'interaction	13
2.5 Variable macroscopique	15
2.6 Expression du champ électrique	17
2.7 Interprétation du développement perturbatif	19
2.8 Diagrammes de Feynman	20
2.9 Classification et identification des diagrammes importants	21

2.10	Spectroscopie linéaire	24
2.11	Population d'ordre 4 et forme spectrale des pics 2D	26
2.12	Pics hors diagonaux et battements quantiques	29
2.13	Élargissement homogène et inhomogène dans les spectres 2D	35
2.14	État doublement excité	39
2.15	Corrélations à multiples quanta	41
2.16	Conclusion	44

CHAPITRE 3 : IMPLÉMENTATION EXPÉRIMENTALE DE LA SPECTROSCOPIE D'EXCITATION COHÉRENTE 2D 47

3.1	Survol de l'expérience	47
3.2	Description de l'équipement	48
3.2.1	Laser pompe	50
3.2.2	Amplificateur paramétrique	50
3.2.3	Compresseur d'impulsions	52
3.2.4	Ligne à délai optique	54
3.2.5	Modulateur acousto-optique	56
3.2.6	Amplificateur à détection synchrone	57
3.2.7	Photodiode à avalanche	58
3.2.8	Amplificateur courant à voltage	59
3.3	Détection synchrone	60
3.4	Interférogramme dans le domaine temporel	63
3.5	Traitement des données et transformée de Fourier	64
3.6	Conclusion	68

CHAPITRE 4 : DÉPHASAGE HOMOGENÈME DE POLYMÈRES SEMI-CONDUCTEURS : SPECTRE 2D D'UN FILM DE P3HT 71

4.1	Introduction aux semi-conducteurs organiques et principe de Franck-Condon	71
4.2	Agrégats J et H	74
4.3	P3HT : propriétés structurelles et optiques	78

4.4	Modèle HJ	84
4.5	Photoluminescence de chaines uniques	85
4.6	Spectres 2D du P3HT	85
4.7	Modélisation et extraction de la largeur homogène	91
4.8	Modèle simple : exciton libre en 2D	92
4.9	Effets de la température sur la largeur homogène	96
4.10	Conclusion	99

CHAPITRE 5 : MÉLANGE INCOHÉRENT DE POPULATIONS : EFFET SUR LES SPECTRES D'EXCITATION 2D 101

5.1	Introduction aux cellules photovoltaïques de pérovskite	102
5.2	Signal d'excitation dépendant de l'intensité	103
5.3	Mélange incohérent et spectre 2D	106
5.4	Reconstruction du signal 2D incohérent	107
5.5	Mélange incohérent pour un système à trois niveaux	108
5.6	Mélange incohérent d'un système inhomogène : cas du P3HT	110
5.7	Spectre incohérent : cellule de pérovskite	112
5.8	Expérience à deux impulsions : dépendance en puissance du mélange incohérent	115
5.9	Discussion	117
5.10	Conclusion	120

CHAPITRE 6 : DYNAMIQUE DE POLARITONS DE MICROCAVITÉ . 121

6.1	Microcavité optique	121
6.2	Polariton de microcavité	124
6.3	Condensation de polaritons	128
6.4	Imagerie de Fourier des polaritons	135
6.5	Dynamique de microcavités organiques	136
6.6	Imagerie de Fourier d'une microcavité GaAs/AlGaAs	140
6.7	Spectroscopie multidimensionnelle de polaritons	151
6.8	Dynamique du mélange de populations	158

6.9 Conclusion	161
CHAPITRE 7: CONCLUSION ET PERSPECTIVES	163
BIBLIOGRAPHIE	169

LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma d'un spectre 2D typique pour un système à trois niveaux.	4
2.1	Illustration du phénomène de décohérence.	11
2.2	Changement de variable temporelle à l'équation 2.45.	20
2.3	Exemples de diagramme de Feynman à deux côtés pour les ordres de perturbation $n = 1, 2, 3, 4$	22
2.4	Spectroscopie linéaire à deux impulsions.	27
2.5	Diagrammes d'ordre $n = 4$ pour un système à deux niveaux.	28
2.6	Spectres 2D pour un système à deux niveaux.	30
2.7	Diagrammes de Feynman pour un système avec de multiples états excités.	32
2.8	Exemple de spectre 2D pour un système à trois niveaux.	32
2.9	Schéma du type de couplage entre deux niveaux excités.	33
2.10	Relaxation de la protéine FMO déterminée par spectroscopie 2D.	34
2.11	Battements quantiques dans un film de P3HT.	36
2.12	Schéma d'un signal rephasant pour une distribution inhomogène d'états.	38
2.13	Module d'un spectre 2D rephasant pour un système inhomogène.	39
2.14	Diagrammes rephasants pour un système comprenant un état doublement excité.	41
2.15	Effet de l'efficacité quantique des états sur les spectres 2D pour un système ayant une état doublement excité.	42
2.16	Diagrammes pour un spectre 2D à deux quanta.	43
2.17	Mesures suggérées pour des quanta multiples.	45
3.1	Montage expérimental pour la spectroscopie d'excitation 2D.	49
3.2	Schéma de fonctionnement du laser pompe.	51
3.3	Schéma simplifié d'un amplificateur paramétrique non colinéaire.	52
3.4	Schéma du système de compression des impulsions.	55

3.5	Schéma de fonctionnement d'un ADS.	59
3.6	Exemples d'interférogrammes 2D rephasants et non rephasants. . .	65
3.7	Fenêtrage du signal temporel.	69
4.1	Illustration du principe de Franck-Condon.	75
4.2	Niveaux énergétiques d'un dimère formé par l'interaction dipôle-dipôle.	76
4.3	Niveaux énergétiques pour un agrégat H et un agrégat J dans le régime de couplage faible.	79
4.4	Spectres d'absorption et d'émission calculés avec le modèle de couplage faible pour un agrégat H et J.	79
4.5	Spectres d'émission calculés pour un agrégat H et J à différentes températures.	80
4.6	Structure chimique et microstructure du P3HT.	82
4.7	Absorption et photoluminescence d'un film mince de P3HT. . . .	82
4.8	Mesure et simulation du spectre du P3HT en fonction de la température.	83
4.9	Mesures de photoluminescence sur des chaînes isolées de P3HT. . .	86
4.10	Absorption à $T = 10$ K d'un film de P3HT avec $M_w = 113$ kg/mol. . .	88
4.11	Schéma de collection de la PL pour les mesures 2D du P3HT. . . .	88
4.12	Spectres 2D du film de P3HT à 8 K avec $t_{32} = 50$ fs.	90
4.13	Module du spectre rephasant pour différents temps de population. . .	90
4.14	Effet du spectre du laser d'excitation sur la modélisation des spectres 2D.	93
4.15	Modélisation de spectres 2D du P3HT.	94
4.16	Extraction de la largeur homogène du P3HT.	94
4.17	Réseau 2D de monomères pour le modèle de l'exciton libre.	97
4.18	Spectre d'écho de photon à 8 K, 100 K et 293 K.	98
5.1	Propriétés structurales, électriques et optiques d'une cellule de pérovskite	104

5.2	Simulation de spectres 2D cohérents et incohérents pour un système à trois niveaux	109
5.3	Simulation d'un système à trois niveaux en incluant l'élargissement inhomogène.	111
5.4	Comparaison des signaux cohérents mesurés sur du P3HT et du signal incohérent reconstruit.	113
5.5	Décroissance temporelle de la PL d'un film de P3HT à 8 K pour différentes densités d'excitation.	114
5.6	Comparaison des spectres 2D mesurés et reconstruits pour une cellule de pérovskite et dépendance en puissance du signal à deux impulsions.	118
5.7	Spectre 2D détectés en photoluminescence et en photocourant pour une cellule de pérovskite	119
6.1	Schéma d'une microcavité optique, réflectivité et profil du champ électrique.	123
6.2	Relations de dispersion et coefficients de Hopfield des polaritons pour différents désaccords.	127
6.3	Condensation de polaritons	131
6.4	Mécanismes de relaxation des polaritons.	133
6.5	Imagerie de Fourier pour une microcavité optique.	137
6.6	Film et microcavité à base de BODIPY-Br.	141
6.7	Imagerie en espace de Fourier de microcavités à base de BODIPY-Br à 4 et 298 K.	142
6.8	Intensité d'émission mesurée et simulée en fonction de l'angle pour différentes microcavités BODIPY-Br.	143
6.9	Schéma de la microcavité GaAs/AlGaAs.	146
6.10	Émission de la MC GaAs/AlGaAs à basse puissance d'excitation pour différents désaccords.	147
6.11	Condensation de polaritons dans une MC GaAs/AlGaAs.	148

6.12	Décalage dynamique des polaritons et passage dynamique entre les régimes de couplage faible et fort.	149
6.13	Dynamique temporelle et dépendance en puissance pour un désaccord $\delta = 11,7$ meV.	150
6.14	Spectroscopie multidimensionnelle de polaritons par mélange à quatre ondes.	152
6.15	Schéma d'excitation de polaritons en spectroscopie 2D.	154
6.16	Réponse linéaire de la microcavité à différents angles mesurée avec une paire d'impulsions.	156
6.17	Composantes de Fourier du signal d'excitation suite à une excitation avec les quatre impulsions.	159
6.18	Composantes de Fourier du signal d'excitation en fonction de l'énergie de détection.	160
6.19	Mélange de populations en fonction de la polarisation et la température.	162

LISTE DES SIGLES

ADS	Amplificateur à détection synchrone
AOM	Modulateur acousto-optique
APD	Photodiode à avalanche
BBO	Bêta-borate de baryum
BKT	Transition Berezinskii–Kosterlitz–Thouless
BS	Séparateur de faisceau
CBE	Condensat de Bose-Einstein
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
DBR	<i>Distributed Bragg Reflector</i> ou miroir de Bragg
DC	Courant direct
ECPL	<i>Excitation correlation photoluminescence</i>
ESA	Absorption des états excités
ICCD	CCD intensifiée
KGW	<i>Potassium-Gadolinium Tungstate</i>
LBO	Triborate de lithium
LCD	Matrice de cristaux liquides
LP	<i>Lower Polariton</i> ou polariton bas
MA	Méthylammonium
MC	Microcavité
MIIPS	<i>Multiphoton Intrapulse Interference Phase Scan</i>
MONO	Monochromateur

MZ	Mach-Zehnder
NOPA	Amplificateur paramétrique non colinéaire
OBJ	Objectif de microscope
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
PC	Photocourant
PEO	Oxyde de polyéthylène
PL	Photoluminescence
PZ	Piézoélectrique
QW	<i>Quantum well</i> ou puits quantique
UP	<i>Upper Polariton</i> ou polariton haut

*À mes parents,
pour leur soutien sans faille tout au long de mes études*

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de recherche Richard Leonelli et Carlos Silva pour leur dévouement, leurs conseils et leur confiance durant les dernières années. M. Leonelli m'a accueilli dans son laboratoire lors d'un stage d'été et a su me transmettre sa rigueur et sa passion pour la physique expérimentale. Carlos a su me pousser au bout de mes capacités en proposant des expériences toujours plus compliquées et en trouvant les moyens pour les réaliser ¹. Grâce à lui, j'ai pu m'épanouir comme scientifique. Je voudrais aussi remercier le Professeur Andrea Bianchi pour avoir toujours laissé sa porte ouverte et avoir répondu à mes questions avec enthousiasme, ainsi que le Professeur Michel Côté, responsable de la majorité de ma formation théorique en matière condensée, qui a toujours pris à coeur notre compréhension de la physique. Merci également au jury de lire cette thèse et de l'enrichir par vos commentaires.

Je tiens à remercier Robert et Jean-Sébastien pour leur support technique tout au long de mon doctorat, sans qui je serais encore probablement en train d'essayer de réparer une pompe ou un chiller. Un grand merci au personnel administratif du département, dont Louis, Anne, Lynda, Sophie et Thierry qui ont toujours réglé mes problèmes de paperasse rapidement et avec un grand sourire.

Merci aussi à mes nombreux collègues et amis en physique avec qui j'ai passé de merveilleuses années. Un merci spécial à Tobi, Jacques, Garofano, Yan et Hubert pour avoir conservé ma santé mentale, toujours prêts à chialer autour d'une bière. Merci au club sélect du A-428 pour leurs folies, je peux maintenant travailler au milieu d'un cirque ou d'une garderie. Je dois aussi remercier tous les membres passés et présents de mon groupe de recherche, les étudiants gradués, les postdocs et les stagiaires avec qui j'ai eu un grand plaisir à travailler. Merci à Pepsi, Guillaume et Ajay pour les intéressantes discussions menant toujours à de profondes réflexions sur mes mesures. Merci à Laura pour ta bonne humeur et ton dévouement au travail. Merci à Collin pour ton aide constante depuis mon stage d'été. Mille mercis à Félix, mon partner dans cette aventure, avec qui j'ai gossé sur tant de montages et philosophé sur tant de mesures. C'était vraiment l'fun.

¹Mise à part la double spectroscopie 2D à 4 K à haute pression dans un champ magnétique...

Enfin, merci énormément Eleonora pour m'avoir tout montré et pour avoir partagé mes frustrations, mes angoisses et mes joies. Ce fut un privilège de travailler avec toi.

Je dois absolument terminer par remercier mes proches et amis de toujours, sans qui je n'aurais pas eu le courage de persévérer. Merci à Karl, Ti-Gui, Jord, Mick et Paynter qui ne m'ont jamais parlé de physique et qui sont toujours là pour me changer les idées. Merci J-S, Louis, Rox, Jess, Van et Julie pour toutes ces soirées inoubliables. Merci Édouard de garder mon coeur d'enfant. Un grand merci à mes parents, mes frères Sam et Vincent, ma famille et ma belle-famille qui m'ont soutenu dans cette grande entreprise. Enfin, merci Élie, ma tendre épouse, d'être toujours à mes côtés même dans les moments difficiles. Je n'y serais jamais arrivé sans toi et je suis choyé de t'avoir à mes côtés.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Depuis ses tout débuts avec l'analyse des raies atomiques des éléments chimiques, la spectroscopie permet de comprendre la matière qui nous entoure. Dans les solides, l'interaction avec la lumière est l'un des outils les plus importants pour l'étude des phénomènes physiques fondamentaux qui les gouvernent. La lumière visible est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux semi-conducteurs, qui sont à l'origine de toutes les technologies modernes en électronique et informatique. Elle permet de sonder les charges responsables des propriétés spectaculaires de divers dispositifs, dont les cellules photovoltaïques, les transistors et les diodes électroluminescentes.

1.1 Spectroscopie résolue en temps

La spectroscopie résolue en temps apporte une information supplémentaire souvent essentielle pour comprendre les mécanismes en jeu dans les semi-conducteurs. Elle permet d'étudier la dynamique de relaxation des charges suite à une excitation optique. Le défi réside à obtenir une plus grande résolution temporelle que le phénomène à l'étude, sans quoi le système expérimental sera trop *lent* pour capturer la dynamique. Plusieurs techniques permettent de résoudre temporellement l'émission avec une résolution temporelle variée. Notamment, une caméra CCD intensifiée (ICCD) peut atteindre une résolution de 200 ps, tandis qu'une caméra à balayage de fentes (*streak camera*) ou la technique du comptage de photons corrélés permettent d'approcher la picoseconde de résolution. Toutes ces techniques sont limitées par la vitesse à laquelle les composantes électroniques permettent d'opérer. Pour capturer des mécanismes physiques plus rapides, dits *ultrarapides*, on doit faire appel à des méthodes entièrement optiques, où l'échelle de temps est déterminée par le délai temporel entre des impulsions laser. Dans ce domaine, la technique la plus répandue est la spectroscopie pompe-sonde, aussi appelée absorption transitoire [1]. Comme son nom l'indique, une première impulsion ultrabrève

pompe l'échantillon, puis, après un délai contrôlé, une seconde impulsion vient sonder l'état excité, révélant la dynamique des excitations. La résolution temporelle peut alors atteindre quelques femtosecondes, étant seulement limitée par la durée des impulsions laser. Cette technique a été appliquée à l'étude de toutes sortes de systèmes en matière condensée, dont la séparation de charges dans des polymères [2], le transport dans des puits quantiques [3], les isolants topologiques [4] et les excitons d'un nanotube de carbone [5], pour n'en nommer que quelques uns.

1.2 Spectroscopie cohérente multidimensionnelle

Par la suite, des méthodes ingénieuses à plus de deux impulsions laser ont été développées. La technique la plus complète, la spectroscopie multidimensionnelle, permet non seulement de mesurer la dynamique de relaxation sur une échelle de temps ultra-brève, comme le fait la spectroscopie pompe-sonde, mais aussi d'étudier les processus de déphasage des excitations, même en présence d'un désordre important dans le matériau. En manipulant de façon cohérente les excitations, il est possible d'établir la force du couplage entre différents niveaux énergétiques et d'en déduire des détails microscopiques sur la relaxation et le transfert des excitations, la force des interactions à plusieurs corps ou le couplage avec les vibrations du système [6].

La spectroscopie cohérente multidimensionnelle tire son origine de la résonance magnétique nucléaire, où une séquence d'impulsions radiofréquence permettent de contrôler les spins nucléaires des atomes et d'en déduire la structure exacte d'un composé, allant de petites molécules à des protéines complexes [7, 8]. En étendant cette technique au domaine de l'infrarouge [9], puis au visible [10] et à l'ultraviolet proche [11], les mêmes concepts ont été appliqués, chaque fois en provoquant un gain important sur la résolution temporelle. En effet, puisque la durée des impulsions laser peut être beaucoup plus courte dans le visible (~ 10 fs) que dans le domaine radio ($\sim 1\mu$ s), il est possible de sonder des mécanismes beaucoup plus rapides. Dans l'infrarouge, ce sont les vibrations moléculaires qui sont excitées de façon cohérente [9], tandis qu'utiliser des impulsions dans le visible, comme c'est le cas pour cette thèse, donne accès aux transitions électro-

niques [12].

Le schéma d'une mesure typique, soit un spectre 2D, est illustré à la figure 1.1 pour un système à trois niveaux. En bref, la présence d'un pic dans un spectre 2D illustre le couplage entre le niveau d'énergie pompé (axe x) et sondé (axe y). Par exemple, le pic 3 montre qu'une excitation de la transition $g \rightarrow b$ peut se transférer vers le niveau sondé a . Comme on le verra par la suite, le spectre 2D contient toutes sortes d'information sur la réponse non linéaire du système à l'étude. En étalant la réponse sur plusieurs axes d'énergie, il est possible de suivre chaque processus microscopique en détail, contrairement au cas de la spectroscopie pompe-sonde, où plusieurs phénomènes peuvent se chevaucher à la même énergie, créant une certaine *congestion* du spectre.

La spectroscopie multidimensionnelle est une technique interférométrique, où la phase relative des impulsions laser doit être bien définie. Les délais entre les impulsions ne doivent donc pas varier de plus d'une fraction d'un cycle optique lors d'une acquisition, sans quoi on perdrait l'information nécessaire sur la phase du signal. Dans le visible, ceci correspond à une incertitude inférieure à ~ 100 nm sur la différence de parcours optique, une valeur difficile à atteindre en considérant toutes les sources de vibration en laboratoire. Toutes sortes de techniques expérimentales ont alors été développées pour stabiliser la mesure ou outrepasser astucieusement cette limite. On peut classer ces techniques en deux grandes catégories. La première, dite du mélange à quatre ondes (*four-wave mixing*), se base sur une géométrie à trois impulsions non colinéaires et a été appliquée à une grande variété de matériaux, dont des nanostructures semi-conductrices [13, 14], des polymères semi-conducteurs [15, 16], des agrégats moléculaires [17], du GaAs volumique [18], des matériaux 2D [19] et bien d'autres. Cette méthode implique la mesure d'un faible signal non linéaire dans une condition d'accord de phase, ce qui peut être difficile en présence de diffusion du laser d'excitation qui crée un large bruit de fond dans la direction de détection du signal.

Une seconde approche, la spectroscopie d'excitation multidimensionnelle [20], utilise plutôt quatre impulsions colinéaires dont la phase est modulée. Elle permet de s'affranchir du bruit de fond en extrayant la réponse non linéaire par la détection synchrone d'un signal d'excitation, soit la photoluminescence émise ou le photocourant généré

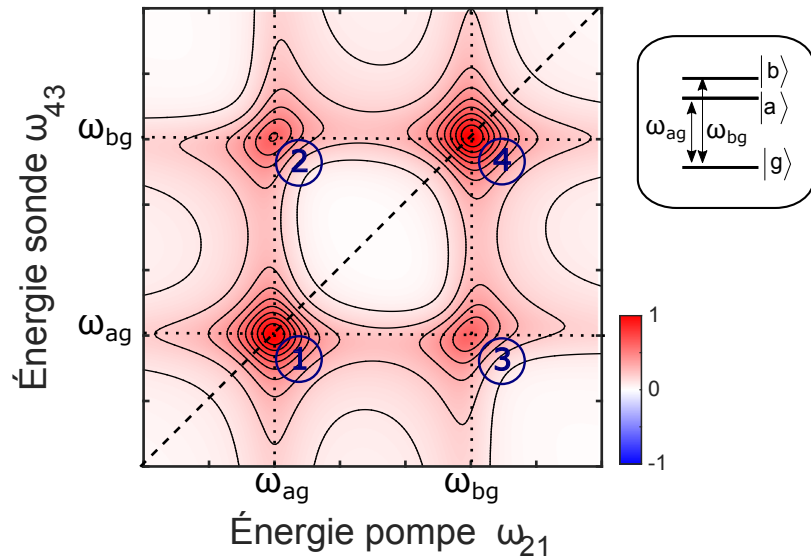


Figure 1.1 : Schéma d'un spectre 2D typique pour un système à trois niveaux $|g\rangle$, $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Les pics hors-diagonaux (2 et 3) montrent un couplage entre les niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

suite à l'interaction des quatre impulsions. Cette technique, utilisée au courant de cette thèse, résulte en un spectre 2D équivalent à la méthode du mélange à quatre ondes, à quelques petites exceptions près, en plus de donner une flexibilité accrue sur la méthode de détection. Elle a déjà fait ses preuves en permettant d'isoler la réponse non linéaire d'un double puits quantique [21], de dimères auto-assemblés [22], d'une cellule de points quantiques [23] et de différents gaz atomiques [20, 24, 25].

1.3 Plan de la thèse

Au courant de cette thèse, on décrira les efforts fournis pour implémenter la technique de spectroscopie d'excitation multidimensionnelle dans notre laboratoire et pour l'appliquer à l'étude de semi-conducteurs variés. On commencera au chapitre 2 par développer le cadre théorique nécessaire à la spectroscopie multidimensionnelle. On y verra comment divers phénomènes cohérents se manifestent dans un spectre 2D en étudiant la réponse de différents systèmes modèles. De plus, on discutera comment modifier la séquence d'impulsions laser afin d'obtenir différents types de spectre multidimension-

nel, donnant une information complémentaire sur l'échantillon. Le chapitre 3 décrira en détails le système expérimental, basé sur la modulation de la phase des impulsions, ainsi que la façon exacte d'effectuer l'acquisition d'un spectre 2D. On en profitera pour discuter les avantages et limitations du système et pour exposer la méthode de traitement des données. Une étude de la réponse non linéaire du P3HT, un polymère semi-conducteur, sera présentée au chapitre 4. On verra comment la spectroscopie d'excitation 2D permet d'extraire la largeur homogène du P3HT, malgré un désordre important, et comment cette dernière nous informe sur la microstructure du polymère et sur la nature des excitations optiques. Le chapitre 5 exposera le phénomène du mélange de populations, un effet jusqu'à présent méconnu en spectroscopie d'excitation multidimensionnelle et qui affecte fortement les spectres 2D mesurés. Via des mesures sur une cellule photovoltaïque de pérovskite, on verra la façon dont le signal cohérent, menant aux mesures 2D, peut être camouflé par un signal incohérent causé par le mélange de populations. Une description théorique montrera comment cet effet subtil doit impérativement être considéré pour obtenir des mesures valides avec la méthode de modulation de phase. Enfin, au chapitre 6, on étudiera des polaritons de microcavité, soit des quasi-particules formées par le couplage entre un exciton dans un semi-conducteur et un photon piégé dans une microcavité optique. Avec un montage expérimental d'imagerie de Fourier, on pourra analyser la relaxation des polaritons dans divers types de microcavité. Il s'agit d'un système particulièrement riche, notamment parce qu'une condensation Bose-Einstein de polaritons est maintenant réalisable en laboratoire. On décrira la stratégie adoptée pour étudier les polaritons par spectroscopie 2D ainsi que les conséquences du mélange de populations.

CHAPITRE 2

THÉORIE : LA SPECTROSCOPIE COHÉRENTE MULTIDIMENSIONNELLE

Ce chapitre introduit le cadre théorique décrivant la spectroscopie multidimensionnelle. Le formalisme de la matrice densité est adopté afin de pouvoir inclure la décohérence des états causée par l'interaction avec leur environnement. Un développement perturbatif de l'interaction lumière-matière permet de relier la variable macroscopique mesurée en laboratoire avec les différentes interactions microscopiques possibles. Le diagramme de Feynman est introduit afin de faciliter la visualisation des interactions et comprendre leurs effets sur un spectre 2D. On expose ensuite différents systèmes modèles permettant de décrire certains phénomènes caractéristiques à la spectroscopie 2D, notamment les battements quantiques, l'écho de photon et l'effet de l'absorption des états excités. On termine par une discussion sur les techniques de spectroscopie à plusieurs quanta. Ce chapitre est inspiré des travaux théoriques du Professeur Shaul Mukamel [12] ainsi que de l'excellent livre du Professeur Peter Hamm [9, 26].

2.1 Opérateur densité et moyenne statistique d'un état quantique

L'opérateur densité d'un état quantique pur $|\psi\rangle$ est défini comme

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (2.1)$$

La valeur moyenne d'un opérateur A s'écrit alors

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Tr}(A\rho), \quad (2.2)$$

où $\text{Tr}(X)$ est la trace de la matrice X . En utilisant l'équation de Schrödinger, il est possible d'écrire l'évolution temporelle de l'opérateur densité. On obtient alors l'équation de *Liouville von Neumann*

$$\frac{d}{dt}\rho = \frac{-i}{\hbar}[H, \rho], \quad (2.3)$$

avec H l'hamiltonien du système.

Le formalisme de l'opérateur densité est équivalent au formalisme utilisant la fonction d'onde pour un état quantique pur. Cependant, pour traiter un système où l'on ne dispose que d'une information incomplète sur l'état quantique total, par exemple, dans le cas d'un système quantique interagissant avec son environnement, l'opérateur densité devient un outil important. On définit la matrice densité d'un état mixte comme

$$\rho = \sum_k P_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|, \quad (2.4)$$

où P_k est la probabilité que le système soit dans l'état $|\psi_k\rangle$. On traduit ainsi le manque d'information sur le système en utilisant un mélange statistique d'états quantiques. Les équations 2.2 et 2.3 étant toujours valides, puisqu'elles sont linéaires en ρ , il est donc possible d'obtenir l'évolution temporelle du système sans connaître la fonction d'onde exacte [27].

En décomposant $|\psi_k\rangle$ dans une base quelconque d'états $|n\rangle$, soit

$$|\psi_k\rangle = \sum_n c_n^{(k)} |n\rangle, \quad (2.5)$$

on peut écrire un élément de la matrice densité $\rho_{nm} \equiv \langle n | \rho | m \rangle$ comme

$$\rho_{nn} = \sum_k P_k |c_n^{(k)}|^2, \quad (2.6)$$

$$\rho_{nm} = \sum_k P_k c_n^{(k)} c_m^{(k)*}. \quad (2.7)$$

L'élément diagonal ρ_{nn} représente la probabilité de trouver le système dans l'état $|n\rangle$. En effet, $|c_n^{(k)}|^2$ est un nombre réel positif qui décrit la probabilité de trouver l'état $|n\rangle$ après une mesure d'un système dans l'état $|\psi_k\rangle$. En tenant compte de la nature statistique d'un état mixte (Éq. 2.4), ρ_{nn} est donc la probabilité moyenne de trouver le système dans l'état $|n\rangle$. L'élément non diagonal ρ_{nm} traduit les effets d'interférence entre les états $|n\rangle$ et $|m\rangle$ apparaissant lorsque $|\psi_k\rangle$ est une superposition linéaire cohérente de ces états [27]. $c_n^{(k)} c_m^{(k)*}$ est en général un nombre complexe. Contrairement aux éléments diagonaux,

ρ_{nm} peut donc être nul même si chaque terme $c_n^{(k)} c_m^{(k)*}$ sont non-nuls. Dans ce cas, la moyenne statistique des états annule les effets d'interférence entre $|n\rangle$ et $|m\rangle$. Si ρ_{nm} est non-nul, une certaine cohérence entre ces états est conservée après la moyenne statistique. On nomme ainsi *populations* les éléments diagonaux et *cohérences* les éléments non diagonaux. Cette importante distinction permet au formalisme de la matrice densité de décrire aisément la décohérence des systèmes quantiques sous l'influence de leur environnement.

2.2 Évolution de la matrice densité et opérateur d'évolution

Pour un hamiltonien indépendant du temps, on peut montrer à partir de l'équation 2.3 que l'évolution temporelle d'une fonction d'onde s'exprime comme

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (2.8)$$

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H \cdot (t-t_0)}, \quad (2.9)$$

où l'exponentielle d'un opérateur indépendant du temps est définie par son développement en série de Taylor. $U(t, t_0)$ se nomme opérateur d'évolution et possède la propriété $U(t_2, t_0) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_0)$.

Pour l'évolution temporelle de ρ , l'équation 2.3 nous mène à

$$\rho(t) = U(t, t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t, t_0). \quad (2.10)$$

Pour un hamiltonien ayant des niveaux d'énergie $\hbar\omega_m$ et $\hbar\omega_n$, on obtient explicitement

$$\rho_{nm}(t) = e^{-i\omega_{nm}(t-t_0)} \rho_{nm}(t_0), \quad (2.11)$$

avec $\omega_{nm} = \omega_n - \omega_m$. Les populations ($n = m$) n'évoluent pas dans le temps et les cohérences ($n \neq m$) ont une phase évoluant à la fréquence de transition entre les niveaux.

2.3 Déphasage et relaxation

Le déphasage est une conséquence de l'interaction entre un système quantique et son environnement. Par exemple, dans les semi-conducteurs, le déphasage des électrons est principalement causé par le couplage de ceux-ci avec les phonons [19]. L'environnement crée des fluctuations des niveaux d'énergie du système menant à une perte de cohérence. Pour comprendre ce phénomène, on peut considérer un système à deux niveaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$ avec une fréquence de transition dépendante du temps

$$\omega_{10}(t) = \overline{\omega_{10}} + \delta\omega_{10}(t), \quad (2.12)$$

où $\delta\omega_{10}(t)$ est une fluctuation aléatoire autour de la fréquence moyenne $\overline{\omega_{10}}$. L'Hamiltonien étant maintenant dépendant du temps, l'évolution temporelle du terme de cohérence s'écrit alors

$$\rho_{10} \propto \exp\left(-i \int_0^t \omega_{10}(\tau) d\tau\right). \quad (2.13)$$

Lors d'une expérience, on mesure l'effet de ces fluctuations sur un ensemble d'émetteurs. On doit donc faire la moyenne d'ensemble sur la matrice densité

$$\langle \rho_{10} \rangle \propto \exp\left\langle -i \int_0^t \omega_{10}(\tau) d\tau \right\rangle. \quad (2.14)$$

La figure 2.1 illustre ces différents termes. Pour un seul émetteur (Fig. 2.1b), les fluctuations affectent la fréquence d'évolution de la phase sans diminuer l'amplitude de ρ_{10} . En considérant la moyenne d'ensemble (Fig. 2.1c-d), les émetteurs se déphasent lors de l'évolution temporelle, menant à une diminution d'amplitude de $\langle \rho_{10} \rangle$ [9].

Si les fluctuations sont très rapides par rapport à $\omega_{10}(t)$, chaque émetteur subit en moyenne la même perturbation. On parle alors de déphasage pur menant à un élargissement homogène des transitions. Au contraire, si les fluctuations sont statiques, on est en présence d'un déphasage d'ensemble causant un élargissement inhomogène. Ce type de déphasage est souvent causé par une distribution de niveaux d'énergie liée à des

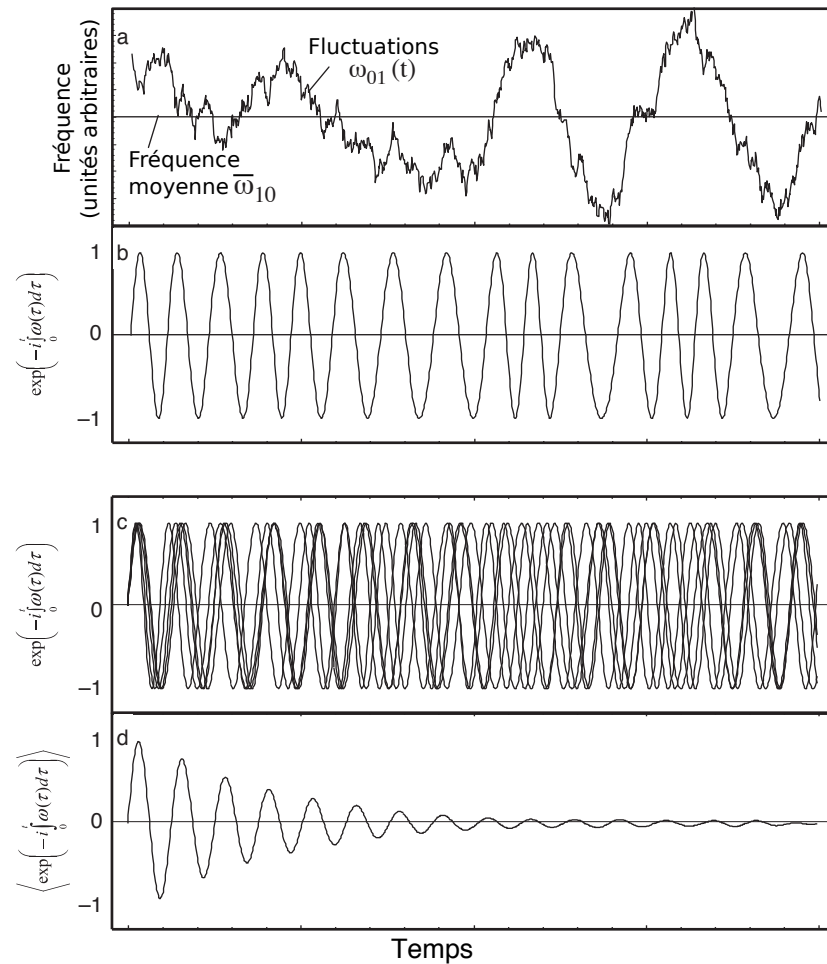


Figure 2.1 : Illustration du phénomène de décohérence. (a) L'interaction avec l'environnement cause des fluctuations dans la fréquence de transition $\omega_{01}(t)$. (b) Pour un seul émetteur, la phase de ρ_{10} évolue plus ou moins rapidement en fonction de $\omega_{01}(t)$. (c) Cinq émetteurs différents seront donc rapidement déphasés l'un par rapport à l'autre. (d) La moyenne sur l'ensemble des émetteurs fait décroître l'amplitude de la cohérence $\langle \rho_{10} \rangle$. Figure adaptée de [9].

variations dans l'environnement local des émetteurs. Pour l'étude des propriétés fondamentales des matériaux, l'élargissement homogène contient l'information sur les phénomènes physiques intrinsèques au matériau (interaction exciton-phonon, exciton-exciton). L'élargissement inhomogène, souvent plus important, reflète plutôt la pureté relative du matériau et les effets du désordre sur le paysage énergétique. Ces deux causes d'élargissement sont difficilement distinguables avec des techniques de mesure optiques linéaires. Comme on le verra par la suite, la spectroscopie multidimensionnelle permettra de découpler ces deux phénomènes [6, 28].

Les termes de population ne sont pas affectés par le déphasage, mais ils subiront les effets de la relaxation. Cette dernière représente simplement le transfert de population vers un état d'équilibre, généralement d'un état excité vers l'état fondamental. On pourra inclure l'effet de la relaxation et du déphasage homogène en écrivant (voir Référence [12] annexe 6A pour une dérivation formelle)

$$\frac{d}{dt}\rho_{nm} = -i\omega_{nm}\rho_{nm} - \Gamma_{nm}\rho_{nm} \quad (2.15)$$

$$\Gamma_{nm} = (\gamma_n + \gamma_m)/2 + \hat{\Gamma}_{nm} \quad (n \neq m) \quad (2.16)$$

$$\Gamma_{nn} = \gamma_n, \quad (2.17)$$

où γ_n est le taux de relaxation du niveau n vers le niveau fondamental, $\hat{\Gamma}_{nm}$ est le taux de déphasage pur et Γ_{nm} le taux de déphasage total. Les termes de population sont donc affectés seulement par la relaxation tandis que les cohérences sont affectées par le déphasage pur et la relaxation, ce qui découle des propriétés des matrices densités ($\rho_{nm}\rho_{mm} \geq |\rho_{nm}|^2$). Dans la plupart des cas, la relaxation sera beaucoup plus lente que le déphasage, donc $\Gamma_{nm} \approx \hat{\Gamma}_{nm}$ pour les cohérences. On définit habituellement $T_1 = 1/\gamma_n$ comme le temps de relaxation et $T_2 = 1/\Gamma_{nm}$ le temps de cohérence [19].

En résolvant l'équation 2.15, on obtient

$$\rho_{nm}(t) = e^{-i\omega_{nm}(t-t_0)} e^{-\Gamma_{nm}(t-t_0)} \rho_{nm}(t_0). \quad (2.18)$$

Cette décroissance exponentielle sera ajoutée de façon phénoménologique par la suite.

Enfin, l'élargissement inhomogène sera pris en compte en convoluant une distribution de fréquences de transition avec la fonction de réponse du système homogène. Typiquement, on utilisera une distribution gaussienne des fréquences [12]. On peut noter qu'il existe un formalisme basé sur les fonctions de corrélation permettant de traiter simultanément le déphasage homogène et inhomogène, ainsi que tous les cas intermédiaires où les fluctuations de fréquence se produisent à un rythme arbitraire [9]. Ce formalisme est toutefois plus complexe à traiter et moins intuitif. Pour ce travail, les cas homogène et inhomogène traités plus haut seront suffisants pour décrire les phénomènes physiques rencontrés.

2.4 Représentation d'interaction

La représentation d'interaction permet de traiter de façon perturbative un hamiltonien dépendant du temps de la forme $H(t) = H_0 + H'(t)$ en assumant que $H'(t)$ est une faible perturbation par rapport à H_0 .

Dans la représentation d'interaction, on définit

$$|\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi_I(t)\rangle \quad (2.19)$$

$$U_0(t, t_0) = e^{\frac{-i}{\hbar} H_0 (t-t_0)}. \quad (2.20)$$

La dépendance temporelle de la fonction d'onde totale $|\psi(t)\rangle$ est séparée en deux parties. L'opérateur $U_0(t, t_0)$ fait évoluer seulement H_0 tandis que $|\psi_I(t)\rangle$ comprend la dépendance temporelle associée à la perturbation $H'(t)$. Il s'agit d'un milieu entre la représentation de Schrödinger, où la fonction d'onde dépend du temps, et la représentation d'Heisenberg, où l'évolution temporelle est associée aux opérateurs seulement.

La matrice densité et l'analogue de l'équation de Liouville von Neumann (Éq. 2.3) dans la représentation d'interaction sont

$$\rho(t) = U_0(t, t_0) \rho_I(t) U_0^\dagger(t, t_0) \quad (2.21)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_I(t) = \frac{-i}{\hbar}[H'_I(t), \rho_I(t)] \quad (2.22)$$

$$H'_I(t) = U_0(t, t_0)^\dagger H'(t) U_0(t, t_0), \quad (2.23)$$

où l'on a aussi défini la représentation d'interaction d'un opérateur (ici $H'(t)$).

L'équation 2.22 définit l'évolution temporelle de la perturbation. En l'intégrant à partir d'un temps arbitraire t_0 , on parvient à

$$\rho_I(t) = \rho_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau [H'_I(\tau), \rho_I(\tau)]. \quad (2.24)$$

De façon itérative, on obtient alors une expression en puissance de $H'_I(t)$

$$\rho_I(t) = \rho_I(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \rho_I^{(n)}(t) \quad (2.25)$$

$$\rho_I^{(n)}(t) = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_n \int_{t_0}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_1 [H'_I(\tau_n), [H'_I(\tau_{n-1}), \cdots [H'_I(\tau_1), \rho_I(t_0)] \cdots]]. \quad (2.26)$$

Il s'agit d'un développement perturbatif de la matrice densité. Puisque H'_I est faible par rapport à H_0 , un terme d'ordre n est généralement plus faible que le terme $n - 1$. Sans passer par la représentation d'interaction, il aurait été difficile d'obtenir une série perturbative qui converge rapidement. Dans la représentation de Shrödinger, un développement similaire mène à une expression en puissances de H . Il est alors impossible de limiter la série à un nombre fini de termes.

Dans le cas de l'optique non linéaire, la perturbation $H'(t)$ est l'interaction lumière-matière traitée dans l'approximation dipolaire électrique [12]

$$H'(t) = -\vec{E}(t) \cdot \vec{\hat{\mu}} \quad (2.27)$$

avec $\vec{\hat{\mu}}$ l'opérateur de moment dipolaire électrique et $\vec{E}(t)$ le champ électrique classique. Pour simplifier la discussion, on considérera ces deux variables comme étant des sca-

lares et on négligera les effets de polarisation. La perturbation s'écrit alors

$$H'(t) = -E(t)\hat{\mu} \quad (2.28)$$

avec

$$\hat{\mu} = \sum_{n,m} \mu_{nm} |n\rangle \langle m|. \quad (2.29)$$

Par symétrie, les termes diagonaux μ_{nn} sont nuls. Les équations 2.25 et 2.26 peuvent s'écrire comme

$$\rho(t) = \rho^{(0)}(-\infty) + \sum_{n=1}^{\infty} \rho^{(n)}(t) \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(t) = & \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^t d\tau_n \int_{-\infty}^{\tau_n} d\tau_{n-1} \cdots \int_{-\infty}^{\tau_2} d\tau_1 E(\tau_n) E(\tau_{n-1}) \cdots E(\tau_1) \\ & U_0(t, t_0) [\hat{\mu}(\tau_n), [\hat{\mu}(\tau_{n-1}), \cdots [\hat{\mu}(\tau_1), \rho(-\infty)] \cdots]] U_0^\dagger(t, t_0), \end{aligned} \quad (2.31)$$

avec $\hat{\mu}(t) = U_0^\dagger(t, t_0)\hat{\mu}U_0(t, t_0)$. En assumant que $\rho(t_0)$ est à l'équilibre et n'évolue pas avant l'interaction avec le champ électrique, on a effectué la substitution $t_0 \rightarrow -\infty$. Pour les équations 2.30 et 2.31 ainsi que pour la suite de ce travail, nous avons laissé tomber l'indice I par souci de simplicité. La représentation d'interaction sera utilisée par défaut pour exprimer l'évolution temporelle de la matrice densité et des opérateurs.

2.5 Variable macroscopique

Il faut maintenant faire le lien entre la description du système au niveau microscopique exprimée par $\rho(t)$ et la variable macroscopique mesurée lors de l'expérience. On distingue ici deux grandes catégories d'expérience. Premièrement, il y a les expériences mesurant les termes $\rho^{(n)}(t)$ avec n impair, ce qui inclue le mélange à quatre ondes ou *four-wave mixing* (FWM) ainsi que l'absorption. Celles-ci mesurent une polarisation macroscopique dans l'échantillon créée par l'interaction avec le champ électrique. De façon générale, la polarisation P s'exprime comme une série de puissance du champ

électrique

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \right), \quad (2.32)$$

où $\chi^{(n)}$ est la susceptibilité, un tenseur d'ordre $n + 1$, tandis que $P^{(n)}$ est la polarisation d'ordre n . La polarisation macroscopique est la valeur moyenne de l'opérateur de moment dipolaire

$$P(t) = Tr(\hat{\mu}\rho(t)) = \langle \hat{\mu}\rho(t) \rangle. \quad (2.33)$$

En comparant les équations 2.31 et 2.32, on peut rassembler les termes ayant la même puissance en champ électrique

$$P^{(n)}(t) = \langle \hat{\mu}\rho^{(n)}(t) \rangle. \quad (2.34)$$

$P^{(n)}(t)$ est la variable macroscopique mesurée dans les expériences avec n impair. Cette polarisation émettra un champ électrique mesurable en laboratoire.

L'autre grande catégorie d'expériences mesure les termes $\rho^{(n)}(t)$ avec n pair en sondant la population d'un niveau excité. Par exemple, sous l'effet du champ électrique, le système peut être excité vers une population dans l'état $|e\rangle$. Ayant un temps de vie fini, cet état pourra notamment relaxer vers l'état fondamental $|g\rangle$ en émettant de la photoluminescence (PL). L'intensité de cette luminescence sera proportionnelle à la population de l'état $|e\rangle$, ce qui nous permettra de sonder l'état final du système. Pour un dispositif semi-conducteur, on peut aussi penser à utiliser le photocourant (PC) comme sonde de l'état $|e\rangle$. La variable macroscopique pour une expérience d'ordre n s'écrit

$$A^{(n)}(t) = \langle \hat{A}\rho^{(n)}(t) \rangle \quad (2.35)$$

$$\hat{A} = \sum_e \Phi_e |e\rangle \langle e|, \quad (2.36)$$

où la somme s'effectue sur l'ensemble des états excités ayant une efficacité quantique relative Φ_e pour la sonde considérée (PL ou PC). Ainsi, l'équation 2.36 est un projecteur dénombrant la population des états excités [22]. $A^{(n)}(t)$ représente la densité macroscopique

pique de population excité et sera proportionnel à la PL émise ou au PC généré. Pour la suite du développement, on considérera $\Phi_e = 1$, soit que tous les états excités ont le même poids.

2.6 Expression du champ électrique

Il nous faut maintenant définir la forme du champ électrique utilisé dans l'expression 2.31. Le champ électrique total $E(t)$ est créé par une séquence d'impulsions laser, donc

$$E(t) = \sum_j E_j(t) \quad (2.37)$$

$$E_j(t) = A_j(t - t_j) \cos(\omega_L(t - t_j) - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j + \beta(t - t_j)) \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} A_j(t - t_j) e^{i(\omega_L(t - t_j) - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j + \beta(t - t_j))} \\ &+ \frac{1}{2} A_j(t - t_j) e^{-i(\omega_L(t - t_j) - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j + \beta(t - t_j))}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

où $E_j(t)$ est le champ provenant de l'impulsion j et $A_j(t - t_j)$ est une fonction enveloppe définissant le profil temporel de l'impulsion¹ centrée en t_j . L'impulsion a une fréquence ω_L , un vecteur d'onde \mathbf{k}_j et une phase ϕ_j constante. $\beta(t - t_j)$ est une phase dépendante du temps contenant les effets de la dispersion (ou *chirp*).

La transformée de Fourier de l'équation 2.38 permet d'exprimer le champ de l'im-

¹Ne pas confondre $A_j(t - t_j)$ le profil temporel du laser et $A^{(n)}(t)$ la population macroscopique excitée d'ordre n .

pulsion j comme

$$E_j(\omega) = E_j^{(+)}(\omega) + E_j^{(-)}(\omega) \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} A_j(t-t_j) e^{-i(\omega_L(t-t_j) - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j + \beta(t-t_j))} e^{i\omega t} dt \\ &+ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} A_j(t-t_j) e^{i(\omega_L(t-t_j) - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j + \beta(t-t_j))} e^{i\omega t} dt, \end{aligned} \quad (2.41)$$

où nous avons défini les termes dont la phase évolue dans le sens horaire (+) et anti-horaire(-). On peut écrire explicitement leur forme comme étant [24]

$$E_j^{(+)}(\omega) = \alpha_j(\omega) e^{i\omega t_j - i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} e^{-i\Phi_j(\omega)} \quad (2.42)$$

$$E_j^{(-)}(\omega) = \alpha_j(-\omega) e^{i\omega t_j - i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}} e^{i\Phi_j(-\omega)}, \quad (2.43)$$

avec $\alpha_j(\omega)$ l'amplitude spectrale de l'impulsion et $\Phi_j(\omega)$ la phase spectrale. Cette dernière est habituellement exprimée comme un développement en série de Taylor autour de la fréquence centrale ω_L [29]

$$\Phi_j(\omega) = \phi_j + \left. \frac{\partial \Phi_j}{\partial \omega} \right|_{\omega_L} (\omega - \omega_L) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial \omega^2} \right|_{\omega_L} (\omega - \omega_L)^2 + \dots \quad (2.44)$$

Le premier terme est une phase constante et le second représente un délai temporel uniforme de l'impulsion. Puisque qu'un délai est déjà explicitement pris en compte par le paramètre t_j , on assumera ce terme nul. Le terme quadratique en ω et les termes subséquents causent la dispersion de l'impulsion. Le terme quadratique est responsable d'une dispersion linéaire, qui élargira symétriquement l'enveloppe temporelle de l'impulsion, tandis que le terme cubique créera une asymétrie dans l'impulsion. Pour une impulsion la plus courte possible, compte tenu de sa largeur spectrale, les termes quadratique et d'ordre supérieur doivent être nuls. On dira alors que l'impulsion est à la *limite de Fourier* (ou *transform-limited*). Le cas d'une impulsion dispersée sera discuté plus tard, nous considérerons pour l'instant $\Phi_j(\omega) = \phi_j$.

2.7 Interprétation du développement perturbatif

On a maintenant tous les éléments pour interpréter le développement perturbatif de la matrice densité. En regroupant les équations 2.31 et 2.34 à 2.36, on obtient pour une expérience mesurant la variable macroscopique $A^{(n)}(t)$

$$A^{(n)}(t) = \int_0^\infty dt_n \int_0^\infty dt_{n-1} \cdots \int_0^\infty dt_1 E(t-t_n) E(t-t_n-t_{n-1}) \cdots E(t-t_n-\cdots-t_1) \quad (2.45)$$

$$\times R^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \cdots, t_1)$$

$$R_A^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \cdots, t_1) = \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \langle \hat{A}[\hat{\mu}(t_{n-1} + \cdots + t_1), \cdots [\hat{\mu}(0), \rho(-\infty)]] \cdots \rangle, \quad (2.46)$$

où $R_A^{(n)}$ est la fonction de réponse d'ordre n et est définie nulle pour tous $t_i < 0$. Ici, un changement de variable pour le temps, illustré à la figure 2.2, a été effectué. On a toujours $\hat{\mu}(t) = U_0^\dagger(t, t_0) \hat{\mu} U_0(t, t_0)$ et on a utilisé la propriété $\hat{A}(t) = \hat{A}$, puisque cet opérateur commute avec l'Hamiltonien. L'équation 2.45 permet de comprendre l'évolution de $A^{(n)}(t)$ de la façon suivante : un système à l'équilibre interagit avec le champ électrique au temps $t = 0$, évolue librement pendant un temps t_1 via l'action de l'opérateur d'évolution $U_0(t_1, 0)$ et interagit de nouveau avec le champ à $t = t_1$. Il évolue librement pour un délais t_2 , interagit avec le champs à $t = t_1 + t_2$ et ainsi de suite. Au final, les n interactions avec le champ électrique auront généré une matrice densité hors-équilibre qui sera sondée par le dernier opérateur \hat{A} . On peut montrer que $R_A^{(n)}$ est nul pour n impair.

Pour les expériences mesurant une polarisation $P^{(n)}(t)$, la fonction de réponse sera plutôt

$$R_P^{(n)}(t_n, t_{n-1}, \cdots, t_1) = \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \langle \hat{\mu}(t_n + \cdots + t_1) [\hat{\mu}(t_{n-1} + \cdots + t_1), \cdots [\hat{\mu}(0), \rho(-\infty)]] \cdots \rangle. \quad (2.47)$$

Dans ce cas, $R_P^{(n)}$ est nul pour tout n pair [12]. En développant explicitement les commutateurs des équations 2.46 et 2.47, on remarque que ces fonctions de réponse sont une somme de 2^n termes comprenant différents arrangements possibles des opérateurs

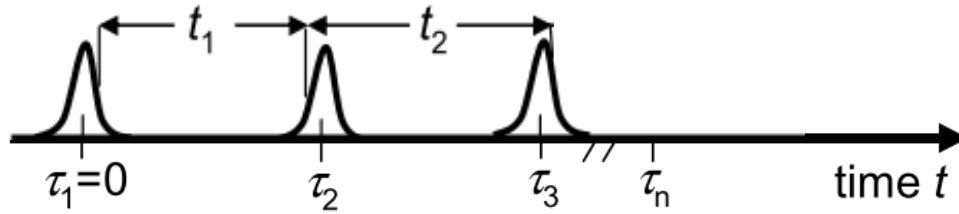


Figure 2.2 : Changement de variable temporelle à l'équation 2.45. t_i est le temps entre deux impulsions tandis que τ_i est un temps absolu. Expérimentalement, on utilisera une série d'impulsions séparées par des délais t_i . Image tirée de [26]

$\hat{\mu}$ avec la matrice densité. De plus, le champ électrique présent dans l'équation 2.45 comprend plusieurs termes. Pour une expérience d'ordre n , on utilisera typiquement une série de n impulsions, ce qui mène à $(2n)^n$ termes de champ électrique (voir Éq. 2.39). Heureusement, plusieurs approximations et méthodes expérimentales permettront de réduire le nombre de termes à considérer, tant pour le champ électrique total que pour les fonctions de réponse. Un outil important, le diagramme de Feynman, permet de faciliter la visualisation de chaque possibilité.

2.8 Diagrammes de Feynman

Le diagramme de Feynman à deux côtés permet de schématiser de façon unique chaque processus, soit la combinaison d'un terme du champ électrique et d'un terme de la fonction de réponse. La figure 2.3 présente des exemples de diagramme d'ordre 1 à 4. Voici comment les interpréter :

1. Les lignes verticales gauche et droite représentent respectivement l'évolution du ket et du bra de la matrice densité. Le temps augmente vers le haut.
2. Une interaction avec le champ électrique est représentée par une flèche. L'interaction peut agir sur le bra ou le ket, puisque chaque opérateur $\hat{\mu}$ peut agir par la gauche ou par la droite sur la matrice densité. À noter qu'un terme d'ordre n comprend n interactions, puis la valeur moyenne est effectuée pour mesurer la variable macroscopique. On agit donc une fois de plus sur la matrice densité avec $\hat{\mu}$ ou \hat{A}

(représenté en rouge). L'action de l'opérateur \hat{A} est représentée par un *sinus* pour rappeler qu'il représente un transfert de population ($|e\rangle\langle e| \rightarrow |g\rangle\langle g|$), contrairement à $\hat{\mu}$ qui agit d'un seul côté de la matrice densité.

3. Pour obtenir le signe provenant de l'expansion du commutateur, on compte le nombre d'interactions sur la droite, mise à part la l'interaction finale (en rouge). m interactions sur la droite signifie un signe de $(-1)^m$ pour ce diagramme.
4. Une flèche pointant vers la droite représente un champ électrique de forme $e^{-i(\omega_L t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \phi_j)}$ tandis qu'une flèche vers la gauche représente un champ $e^{+i(\omega_L t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \phi_j)}$.
5. La somme des vecteurs d'onde des interactions (avec le signe approprié) donne le vecteur d'onde de la polarisation finale. La somme des phase ϕ_j (avec le signe approprié) donne la phase du signal final.
6. Avec l'approximation du référentiel tournant (Section 2.9), une flèche pointant vers l'intérieur correspond à une excitation de la matrice densité (absorption d'un photon) et une flèche pointant vers l'extérieur est une désexcitation (émission d'un photon).

2.9 Classification et identification des diagrammes importants

Conjugué complexe

Les fonctions de réponse sont des fonctions réelles. Chaque terme vient donc en paire avec son conjugué complexe. Puisque ces deux termes contiennent exactement la même information, un seul sera illustré par convention.

Chronologie des impulsions ou *Time Ordering*

Lorsque la durée des impulsions $E_j(t)$ est plus courte que le temps entre celles-ci, on peut affirmer que les impulsions sont ordonnées dans le temps et qu'elles ne se chevauchent pas. Ainsi, la première interaction du système avec le champ électrique provient strictement de la première impulsion, la seconde interaction provient de la seconde

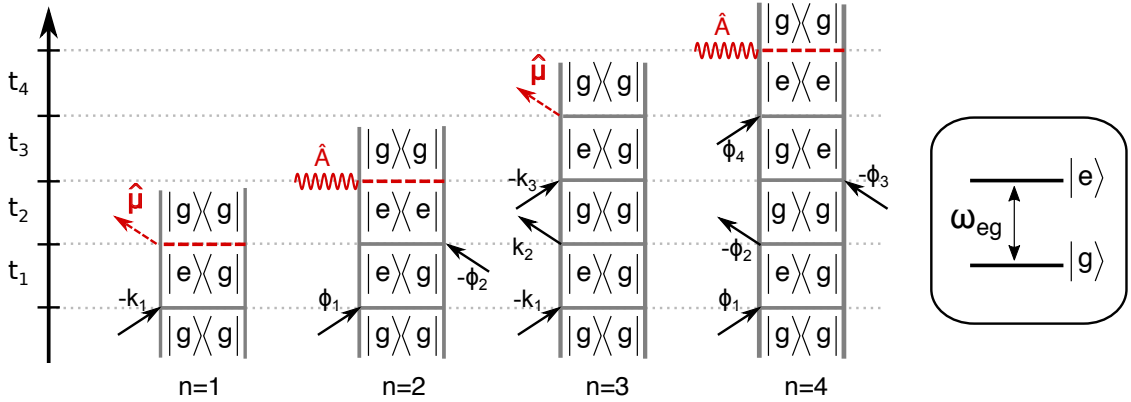


Figure 2.3 : Exemples de diagramme de Feynman à deux côtés pour les ordres de perturbation $n = 1, 2, 3, 4$. On considère un système à deux niveaux $|e\rangle$ et $|g\rangle$ dont la fréquence de transition ω_{eg} est en résonance avec le laser d'excitation (schéma à droite). On peut noter que les expériences d'ordre n impair utiliseront généralement le vecteur d'onde k_i des impulsions pour isoler un sous-ensemble de diagrammes, tandis que les expériences d'ordre n pair utiliseront plutôt la phase des impulsions ϕ_i .

impulsion et ainsi de suite. On élimine alors plusieurs possibilités. Il faudra cependant garder en mémoire que, pour des délais entre les impulsions très courts, cette approximation ne sera plus valide et l'effet de termes supplémentaires pourrait apparaître.

Approximation du référentiel tournant

L'approximation du référentiel tournant (*rotating wave approximation*) permet de conserver seulement les termes respectant la conservation de l'énergie. On peut l'illustrer facilement en considérant un système à deux niveaux g et e . La fréquence de transition ω_{eg} est résonante avec la fréquence de l'impulsion laser ω_L , c'est-à-dire que $\omega_{eg} \approx \omega_L$. Le terme de polarisation linéaire ($n = 1$) s'exprime comme

$$P^{(1)}(t) \propto e^{-i\omega_L t} \int_0^\infty dt_1 A_1(t-t_1) e^{i(\omega_L - \omega_{eg})t_1} e^{-\Gamma_{eg}t_1} + e^{+i\omega_L t} \int_0^\infty dt_1 A_1(t-t_1) e^{-i(\omega_L + \omega_{eg})t_1} e^{-\Gamma_{eg}t_1}. \quad (2.48)$$

L'enveloppe $A_1(t-t_1)$ et le terme $e^{i(\omega_L - \omega_{eg})t_1}$ varient lentement par rapport à la fréquence, donc l'intégrand du premier terme oscille lentement. Au contraire, l'intégrand

du second terme oscille rapidement à une fréquence $\sim 2\omega_L$. La seconde intégrale sera donc négligeable par rapport à la première. Le premier terme peut être compris comme l'excitation de la matrice densité via l'absorption d'un photon. Le second est l'excitation de la matrice densité via l'émission d'un photon, ce qui ne conserve pas l'énergie. Le photon émis est alors un photon *virtuel* et sera réabsorbé dans un temps très court. L'approximation du référentiel tournant consiste à négliger ces processus virtuels [30]. Celle-ci est intuitive à appliquer lors de la construction des diagrammes de Feynman, on pourra facilement identifier les termes ne conservant pas l'énergie.

Accord de phase

La phase et le vecteur d'onde de chaque champ électrique interagissant avec le système déterminent la phase et le vecteur d'onde du signal final. Chaque terme de champ électrique est de forme $e^{\pm i(\omega_L t - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + \phi_j)}$. Comme on peut en déduire de l'équation 2.45, le vecteur d'onde et la phase d'un signal d'ordre n sont

$$\mathbf{k}_f = \sum_{j=1}^n \mp \mathbf{k}_j \quad (2.49)$$

$$\phi_f = \sum_{j=1}^n \pm \phi_j, \quad (2.50)$$

où le signe de chaque terme dépend du diagramme considéré. Pour les expériences d'ordre n impair, \mathbf{k}_f sera non nul et dictera l'orientation du signal émis. On pourra alors isoler un sous-ensemble de diagrammes en sélectionnant une combinaison particulière pour les angles d'excitation et de mesure.

Pour les expériences d'ordre pair, on choisira habituellement une configuration colinéaire des impulsions.² \mathbf{k}_f est alors nul et la phase totale est utilisée pour discriminer certains diagrammes. En contrôlant la phase relative de chaque impulsion laser, plusieurs techniques expérimentales permettent d'isoler un signal ayant une phase totale particu-

²On choisit une configuration colinéaire principalement pour obtenir une population excitée uniforme spatialement sur toute la taille du faisceau d'excitation. Des faisceaux non colinéaires produiraient un patron d'interférence sinusoïdal sur la surface de l'échantillon. On perdrait alors l'information sur la phase du signal, puisque l'on détecte la PL ou le PC intégré spatialement.

lière. C'est le cas de la technique de modulation de phase utilisée au courant de cette thèse.

2.10 Spectroscopie linéaire

Avant d'attaquer la spectroscopie non linéaire, il est important de comprendre le formalisme pour l'absorption linéaire. Le cas le plus simple à considérer est un système à deux niveaux en résonance avec l'impulsion laser, comme illustré à la figure 2.3. À cette figure, le diagramme $n = 1$ représente simplement une mesure de transmission permettant de sonder l'absorption linéaire. Une seule impulsion génère une cohérence dans l'échantillon. Macroscopiquement, cette dernière cause une polarisation de l'échantillon qui sera émise dans la même direction k_1 que le faisceau incident. L'interférence destructive entre ces deux champs cause une diminution du faisceau transmis comparativement au faisceau incident, d'où l'on peut tirer l'absorption linéaire du système. On pourra difficilement connaître $P^{(1)}(t)$, puisque l'on a aucun contrôle expérimental sur le délai t_1 . L'utilisation d'un spectromètre, ayant pour effet d'effectuer une transformée de Fourier du champ, permettra de mesurer l'absorption dans le domaine des fréquences [26].

On obtient une information identique (ou presque) à l'absorption dans le cas du diagramme d'ordre 2 (Fig. 2.3). Comme pour le diagramme d'ordre 1, il s'agit du seul diagramme possible. On s'intéresse alors au cas d'une paire d'impulsions séparées par un délai contrôlé t_{21} et dont la phase relative $\phi_{21} = \phi_2 - \phi_1$ est connue³. On peut d'abord écrire la fonction de réponse du deuxième ordre comme

$$R_A^{(2)}(t_1, t_2) = \langle \hat{A}[\hat{\mu}(t_1), [\hat{\mu}(0), \rho]] \rangle \quad (2.51)$$

$$= -2\text{Re} \{ |\mu_{eg}|^2 e^{-i\omega_{eg}t_1 - \Gamma_{eg}t_1} \}, \quad (2.52)$$

où μ_{eg} est le moment dipolaire correspondant à la transition et Γ_{eg} est le taux de déphasage homogène, pris en compte de façon phénoménologique comme à la section 2.3. En supposant que les impulsions sont ordonnées dans le temps et sont courtes, de sorte que

³La notation de Tekavec et coll. [20, 24] sera utilisée dans le cas d'expériences d'ordre n pair afin de faciliter la discussion par la suite

l'on peut négliger le chevauchement temporel des impulsions ⁴, on trouve

$$A^{(2)}(t_{21}) = Re \left\{ \tilde{A}^{(2)}(t_{21}) \right\} = Re \left\{ \frac{2}{\hbar^2} |\mu_{eg}|^2 \alpha_1(\omega_{eg}) \alpha_2(\omega_{eg}) e^{-i\omega_{eg}t_{21} - \Gamma_{eg}t_{21}} e^{i\phi_{21}} \right\}, \quad (2.53)$$

avec $\alpha_j(\omega_{eg})$ l'amplitude spectrale de l'impulsion j à la fréquence de transition. La phase relative des impulsions ϕ_{21} détermine bel et bien la phase du signal. Comme on le verra par la suite, $A^{(2)}(t_{21})$ est une observable réelle, mais on définit la valeur complexe $\tilde{A}^{(2)}(t_{21})$ puisque la technique expérimentale permettra de mesurer les parties réelle et imaginaire simultanément. Celles-ci sont d'ailleurs reliées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [31]. La figure 2.4a montre le comportement de $\tilde{A}^{(2)}(t_{21})$ en fonction du délai entre les impulsions. De façon similaire à un spectromètre à transformée de Fourier, l'évolution de la phase nous informe sur la fréquence de transition et le taux de déphasage est caractérisé par la décroissance de l'amplitude. En effectuant une transformée de Fourier sur l'axe t_{21} , on parvient à une expression s'approchant de la permittivité linéaire du système

$$\tilde{A}^{(2)}(\omega_{21}) = \frac{2}{\hbar^2} |\mu_{eg}|^2 \alpha_1(\omega_{eg}) \alpha_2(\omega_{eg}) e^{i\phi_{21}} \left[\frac{\Gamma_{eg}}{(\omega_{21} - \omega_{eg})^2 + \Gamma_{eg}^2} + \frac{i(\omega_{21} - \omega_{eg})}{(\omega_{21} - \omega_{eg})^2 + \Gamma_{eg}^2} \right]. \quad (2.54)$$

Pour $\phi_{21} = 0$, la partie réelle a un profil lorentzien centré à la fréquence de transition et de largeur $2\Gamma_{eg}$, soit le profil caractéristique de l'absorption d'un système homogène (voir Fig 2.4b). La partie imaginaire de l'éq. 2.54 représente, quant à elle, la dispersion du système.

Pour un système à plusieurs niveaux excités, on obtient une conclusion similaire avec quelques subtilités. Premièrement, chaque transition a un poids variant en fonction de l'intensité du laser d'excitation à l'énergie de la transition (terme $\alpha_1(\omega_{eg})\alpha_2(\omega_{eg})$). Deuxièmement, si chaque état excité a une efficacité Φ_e différente lors de la génération du signal d'excitation (PL, PC, etc.), l'équation 2.36 montre qu'un poids supplémentaire

⁴Une façon d'effectuer cette approximation est d'étendre les bornes d'intégration de l'équation 2.31 à $\pm\infty$, ce qui revient à supposer que le champ $E(\tau_j)$ est nul lorsque la prochaine interaction a lieu au temps τ_{j+1} .

doit être pris en compte. Cette expérience est donc similaire à une mesure d'excitation de photoluminescence, mais effectuée dans le domaine temporel [32]. Somme toute, on obtient une information relativement simple en utilisant une expérience et un formalisme compliqué. L'intérêt de l'approche *mukamelienn*e apparaît lorsque l'on considère une expérience d'ordre supérieur à $n = 2$.

2.11 Population d'ordre 4 et forme spectrale des pics 2D

Pour la spectroscopie bidimensionnelle, on examinera une expérience à quatre impulsions colinéaires permettant de mesurer une population macroscopique du quatrième ordre $A^{(4)}(t)$, dont les délais inter-impulsions sont notés t_{21} , t_{32} et t_{43} (voir Fig. 2.5). En développant la fonction de réponse à l'équation 2.45, quatre contributions différentes, représentées par les diagrammes de Feynman R_1 à R_4 dans la figure 2.5, peuvent être isolées. En effet, parmi les 16 diagrammes possibles, la moitié termine dans un état de population $|g\rangle\langle g|$ et aucun signal d'excitation n'est émis par l'opérateur \hat{A} , tandis que quatre sont équivalents à R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , étant leur conjugué complexe. En effectuant le même développement que précédemment, on trouve

$$R_1(t_{21}, t_{32}, t_{43}) = R_4(t_{21}, t_{32}, t_{43}) = \frac{2}{\hbar^4} |\mu_{eg}|^4 \alpha^4(\omega_{eg}) e^{-i\omega_{eg}t_{43} - \Gamma_{eg}t_{43}} e^{-i\omega_{eg}t_{21} - \Gamma_{eg}t_{21}} \quad (2.55)$$

$$R_2(t_{21}, t_{32}, t_{43}) = R_3(t_{21}, t_{32}, t_{43}) = \frac{2}{\hbar^4} |\mu_{eg}|^4 \alpha^4(\omega_{eg}) e^{-i\omega_{eg}t_{43} - \Gamma_{eg}t_{43}} e^{+i\omega_{eg}t_{21} - \Gamma_{eg}t_{21}} \quad (2.56)$$

$$\tilde{A}^{(4)}(t_{21}, t_{32}, t_{43}) = (R_1 + R_4)e^{-i(\phi_{43} + \phi_{21})} + (R_2 + R_3)e^{i(\phi_{43} - \phi_{21})}, \quad (2.57)$$

où l'on a supposé que les quatre impulsions ont des spectres identiques, par souci de simplicité.

Comme indiqué par les diagrammes de Feynman, chaque impulsion interagit une fois avec le système et appose une phase $\pm\phi_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) sur le signal final. On distingue deux phases finales; lorsque les impulsions 1 et 3 ont une phase opposée (dites impulsions *conjuguées*), on obtient une phase totale $\phi_{21} - \phi_{43}$ et le diagramme sera dit

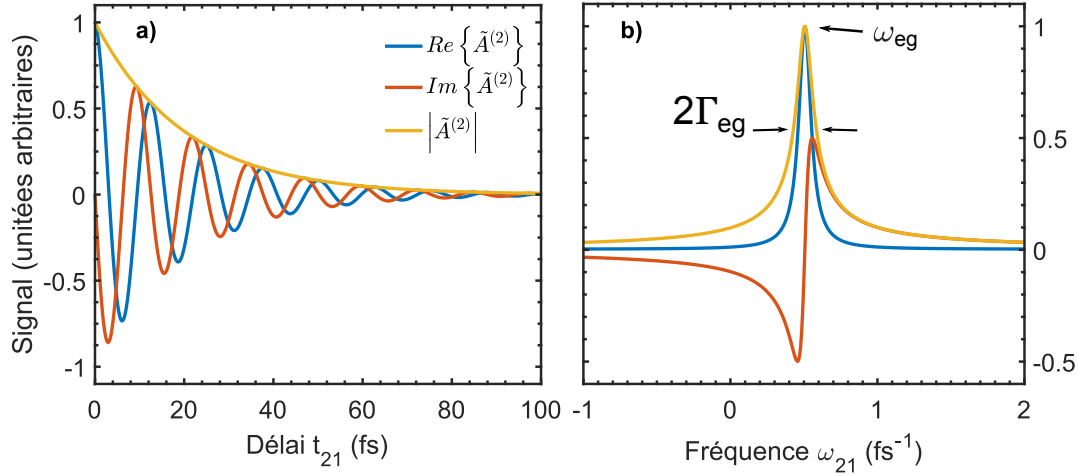


Figure 2.4 : (a) Dans le domaine temporel, la phase de la population d'ordre 2 évolue à la fréquence de transition ω_{eg} en fonction du délai t_{21} et le déphasage Γ_{eg} fait décroître l'amplitude. (b) Dans le domaine des fréquences, on obtient un pic lorentzien de largeur à mi-hauteur $2\Gamma_{eg}$. Notez que ici $\phi_{21} = 0$ et que la fréquence de transition est habituellement plus élevée pour des transitions dans le visible ($\omega_{eg} \sim 3 \text{ fs}^{-1}$).

rephasant. Dans le cas contraire, on obtient une phase $-(\phi_{21} + \phi_{43})$ et le diagramme sera considéré comme *non rephasant*. Les expressions 2.55 et 2.56 sont schématisées par la courbe noire à la Fig. 2.5. Les temps t_{21} et t_{43} sont des temps de cohérence, où la phase oscille à la fréquence de transition du système et est affectée par la décohérence. Le délai t_{32} est un temps de population où la phase n'évolue pas et n'a donc, pour l'instant, aucun impact. Il sera alors pertinent d'étudier ces diagrammes dans le domaine des fréquences en effectuant une transformée de Fourier sur les axes t_{21} et t_{43} , en laissant l'axe t_{32} intact. On obtient ainsi un spectre bidimensionnel, faisant la corrélation entre deux axes d'énergie (ou de fréquence)

$$R_1(\omega_{21}, t_{32}, \omega_{43}) = R_4(\omega_{21}, t_{32}, \omega_{43}) \propto \frac{\Gamma_{eg} + i(\omega_{43} - \omega_{eg})}{(\omega_{43} - \omega_{eg})^2 + \Gamma_{eg}^2} \times \frac{\Gamma_{eg} + i(\omega_{21} - \omega_{eg})}{(\omega_{21} - \omega_{eg})^2 + \Gamma_{eg}^2} \quad (2.58)$$

$$R_2(\omega_{21}, t_{32}, \omega_{43}) = R_3(\omega_{21}, t_{32}, \omega_{43}) \propto \frac{\Gamma_{eg} + i(\omega_{43} - \omega_{eg})}{(\omega_{43} - \omega_{eg})^2 + \Gamma_{eg}^2} \times \frac{\Gamma_{eg} - i(\omega_{21} - \omega_{eg})}{(\omega_{21} - \omega_{eg})^2 + \Gamma_{eg}^2}. \quad (2.59)$$

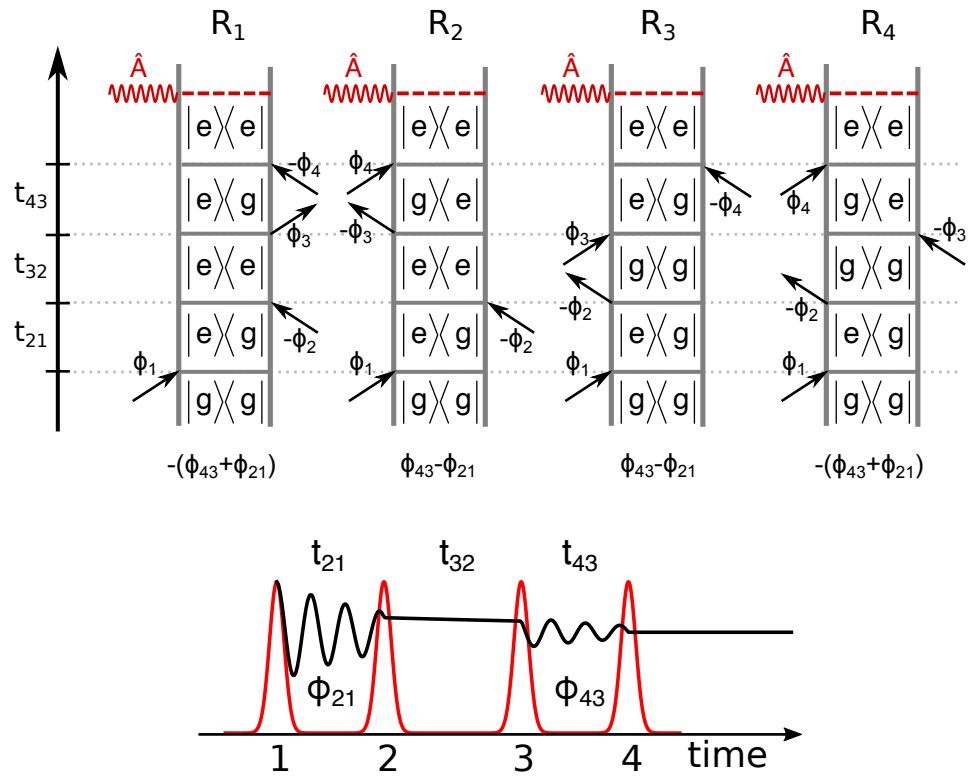


Figure 2.5 : Diagrammes d'ordre $n = 4$ pour un système à deux niveaux. Pour sonder ces termes, une série de quatre impulsions séparées par des délais t_{21} , t_{32} et t_{43} est utilisée. La phase relative de la première paire d'impulsions ϕ_{21} et celle de la seconde paire ϕ_{43} sont contrôlées et déterminent la phase du signal final.

On voit maintenant que les parties réelles et imaginaires ne sont pas strictement séparées en réponse absorptive (lorentzienne) et dispersive (dérivée d'un lorentzienne). La transformée de Fourier a pour effet de mélanger ces deux contributions. La figure 2.6 illustre justement cet effet, la partie réelle des spectres rephasants ($R_2 + R_3$) et non rephasants ($R_1 + R_4$) n'ont pas une forme bidimensionnelle de type lorentzienne. Toutefois, en additionnant les spectres rephasant et non rephasant, on obtient le spectre de *corrélation totale*, où la partie réelle est purement absorptive. Ce type de spectre 2D permet de s'affranchir de la partie dispersive et donne un pic avec une plus grande résolution. Sur les axes ω_{21} et ω_{43} , la largeur du pic est seulement déterminée par le déphasage Γ_{eg} . Puisque les spectres rephasants et non rephasants ont une phase totale différente, ils sont habituellement mesurés séparément. Les additionner pour obtenir la réponse totale peut donc être un défi du point de vue expérimental, où répéter deux mesures similaires dans des conditions identiques est difficile.

2.12 Pics hors diagonaux et battements quantiques

La spectroscopie 2D devient un outil intéressant lorsque le système étudié possède plusieurs niveaux excités, comme illustré à la figure 2.7. On pourra alors étudier le couplage et la relaxation entre tous les niveaux excités dont la fréquence de transition est en résonance avec le laser d'excitation. Avoir une grande largeur de bande pour l'excitation est donc avantageux.

Plusieurs niveaux excités signifie que le nombre de diagrammes de Feynman sera plus élevé. La figure 2.7 montre la forme des diagrammes à considérer, où les états $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ représentent n'importe quelle combinaison d'états excités. Ainsi, pour un système avec deux états excités $|a\rangle$ et $|b\rangle$, toutes les permutations $|e\rangle = |a\rangle, |b\rangle$ et $|e'\rangle = |a\rangle, |b\rangle$ doivent être considérées. Chacune de ces permutations créera un pic à un endroit précis dans le spectre 2D. La figure 2.8 montre certains diagrammes pour ce système ainsi que la position associée du pic dans un spectre 2D. Un pic apparaît sur la diagonal si les cohérences durant les temps t_{21} et t_{43} concernent le même état. Au contraire, si ces deux cohérences sont associées à des états différents, on verra l'apparition d'un pic hors-

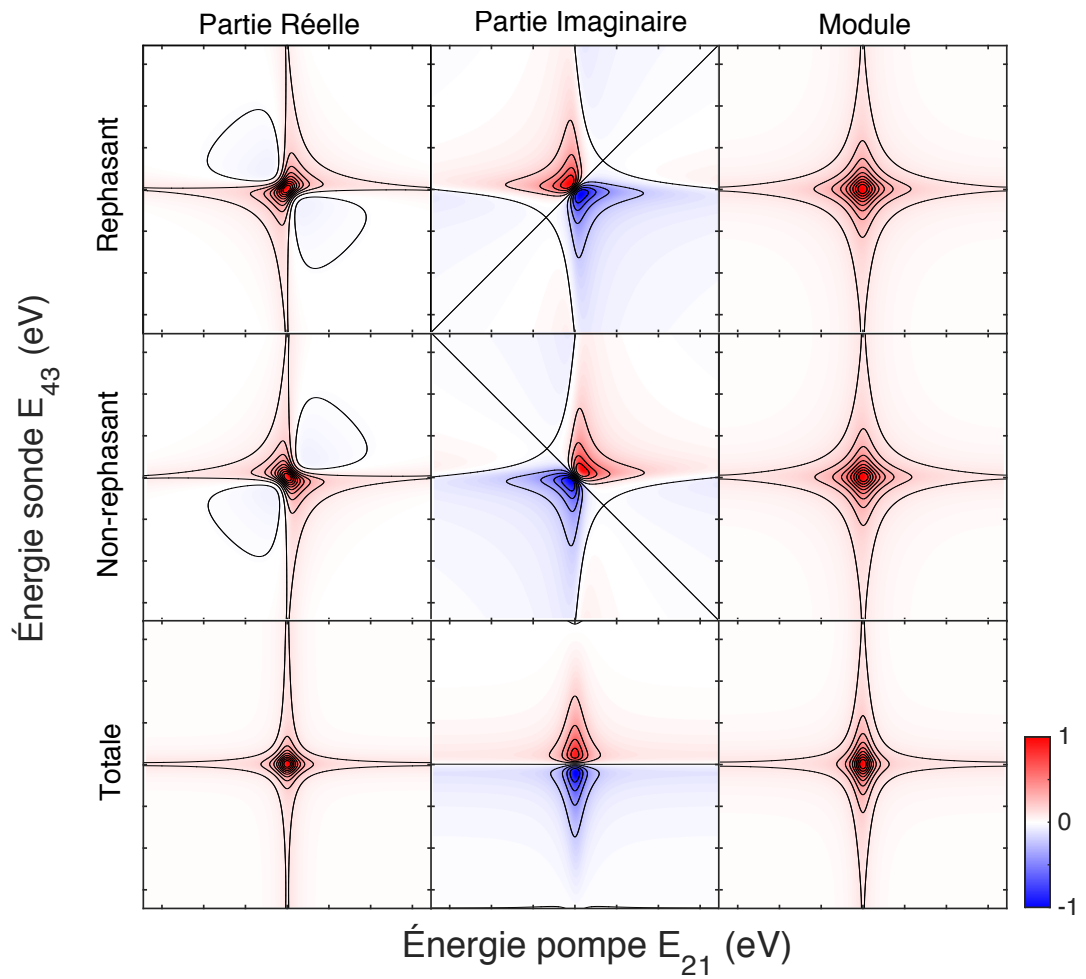


Figure 2.6 : Spectres 2D pour un système à deux niveaux. La forme spectrale varie pour les spectres rephasants, non rephasants ou pour la réponse totale (somme de rephasant et non rephasant).

diagonal.

De façon générale, la présence d'un pic hors-diagonal signifie qu'il y a un couplage entre ces deux états. Le couplage a souvent lieu à travers l'état fondamental $|g\rangle$. Comme la figure 2.9 l'indique, si les deux états ne partagent pas un état fondamental commun, le spectre 2D est purement diagonal. Si le seul couplage présent provient d'un état fondamental commun, le spectre sera symétrique par rapport à la diagonale. Un cas de figure intéressant est un couplage autre ayant lieu durant le temps de population t_{32} . Par exemple, si le système peut relaxer de l'état $|e\rangle$ vers l'état $|e'\rangle$ au courant de t_{32} , l'amplitude des pics hors-diagonaux sera modifiée. On pourra alors prendre une série de spectre 2D à des temps de population différents et extraire le temps caractéristique à cette relaxation. Le cas de la protéine FMO (figure 2.10), une antenne collectrice de lumière associée à la photosynthèse, illustre très bien ce concept. Les mesures de spectroscopie 2D faites par Brixner et coll. ont révélés le couplage entre sept résonances excitoniques et ont permis d'extraire les étapes de la relaxation menant au transfert d'énergie [33]. Les sept transitions excitoniques étant près l'une de l'autre en énergie, la forme de l'absorption linéaire est relativement complexe. La spectroscopie 2D permet notamment de *décongestionner* le spectre en étendant l'information sur deux axes d'énergie.

En plus de la relaxation, le temps de population t_{32} peut contenir de l'information sur le couplage entre états électroniques, ou entre ceux-ci et les vibrations du système. Le diagramme 1 de la figure 2.8 est un des termes responsables de ce couplage. Durant t_{32} , la matrice densité n'est pas purement dans un état de population, mais dans un état de cohérence dont la phase évolue à la fréquence $\omega_{ag} - \omega_{bg}$. Puisque ces deux états sont proches en énergie, la phase évolue lentement avec t_{32} et générera des *battements quantiques* dans les spectre 2D. On peut écrire la forme explicite des termes R_1 à R_4 dans

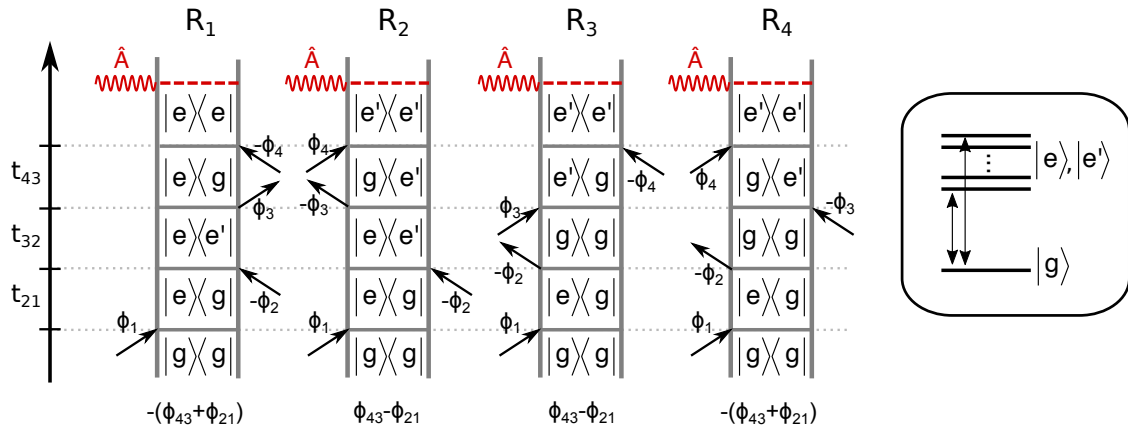


Figure 2.7 : Diagrammes de Feynman pour un système avec de multiples états excités (schéma à droite). $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ représentent n'importe quelle combinaison d'états couplés à l'état fondamental et dont la fréquence de transition est en résonance avec le laser d'excitation, incluant le cas $|e\rangle = |e'\rangle$.

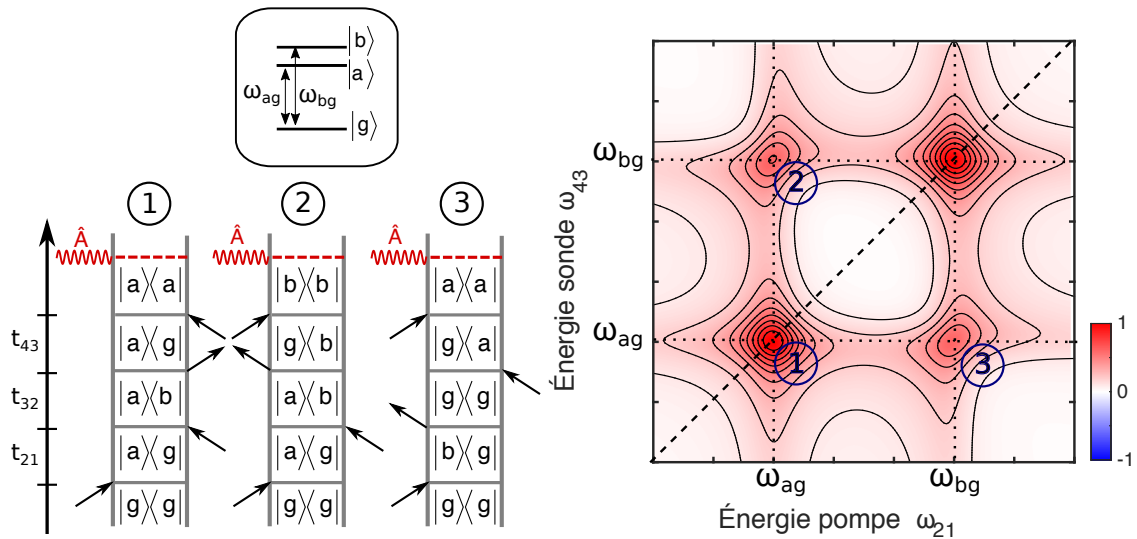


Figure 2.8 : Exemple de spectre 2D pour un système à trois niveaux. La position des pics sur les axes ω_{21} et ω_{43} est déterminée par la cohérence lors des temps t_{21} et t_{43} , respectivement. Trois diagrammes sélectionnés contribuent aux pics 1, 2 ou 3 indiqués dans le spectre.

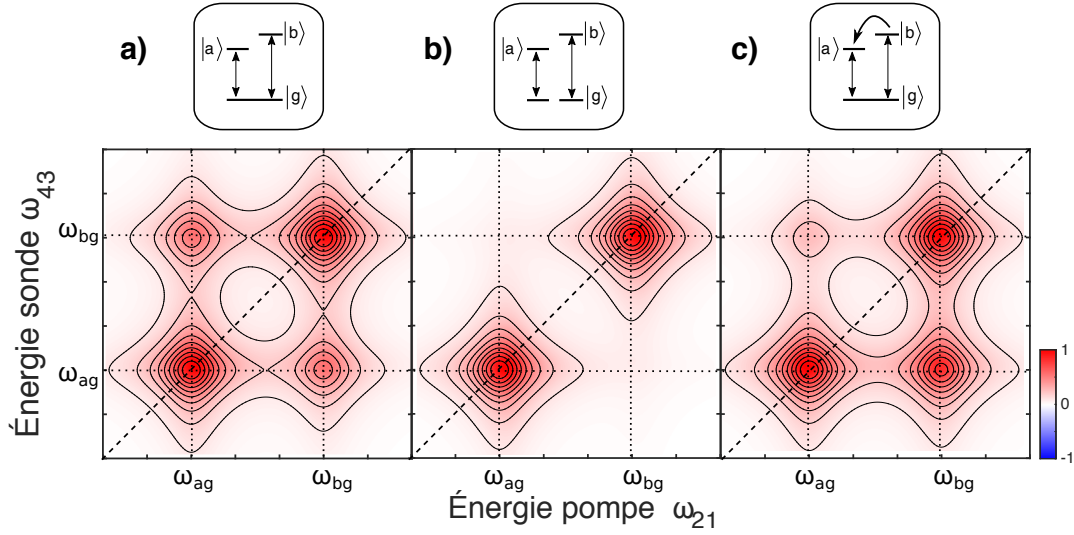


Figure 2.9 : Schéma du type de couplage entre deux niveaux excités. (a) Le spectre est symétrique par rapport à la diagonale puisque les états partagent un état fondamental commun. (b) Les états sont découplés. (c) La relaxation de $|b\rangle$ vers $|a\rangle$ crée une assymétrie dans l'amplitude des pics hors-diagonaux. Figure inspirée de [34]

le cas d'un système avec plusieurs niveaux excités pour bien comprendre cet effet [20].

$$R_1 = \frac{2}{\hbar^4} \sum_{e,e'} |\mu_{eg}|^2 |\mu_{e'g}|^2 \alpha^2(\omega_{eg}) \alpha^2(\omega_{e'g}) e^{-i\omega_{eg}(t_{43}+t_{21}) - i(\omega_{eg} - \omega_{e'g})t_{32}} \quad (2.60)$$

$$R_2 = \frac{2}{\hbar^4} \sum_{e,e'} |\mu_{eg}|^2 |\mu_{e'g}|^2 \alpha^2(\omega_{eg}) \alpha^2(\omega_{e'g}) e^{-i\omega_{eg}t_{43} + i\omega_{e'g}t_{21} - i(\omega_{eg} - \omega_{e'g})t_{32}} \quad (2.61)$$

$$R_3 = \frac{2}{\hbar^4} \sum_{e,e'} |\mu_{eg}|^2 |\mu_{e'g}|^2 \alpha^2(\omega_{eg}) \alpha^2(\omega_{e'g}) e^{-i\omega_{eg}t_{43} + i\omega_{e'g}t_{21}} \quad (2.62)$$

$$R_4 = \frac{2}{\hbar^4} \sum_{e,e'} |\mu_{eg}|^2 |\mu_{e'g}|^2 \alpha^2(\omega_{eg}) \alpha^2(\omega_{e'g}) e^{-i\omega_{eg}t_{43} - i\omega_{e'g}t_{21}} \quad (2.63)$$

$$\tilde{A}^{(4)} = (R_1 + R_4) e^{-i(\phi_{43} + \phi_{21})} + (R_2 + R_3) e^{i(\phi_{43} - \phi_{21})} \quad (2.64)$$

Ici, aucun effet de relaxation où de déphasage n'est pris en compte, mais il sera possible de les ajouter par la suite de façon phénoménologique. Les termes R_1 et R_2 sont responsables des battement quantiques via $e^{i(\omega_{eg} - \omega_{e'g})t_{32}}$. On en déduit que l'amplitude de certains pics, tant sur la diagonale que hors diagonale, sera modulée en fonction de t_{32} .

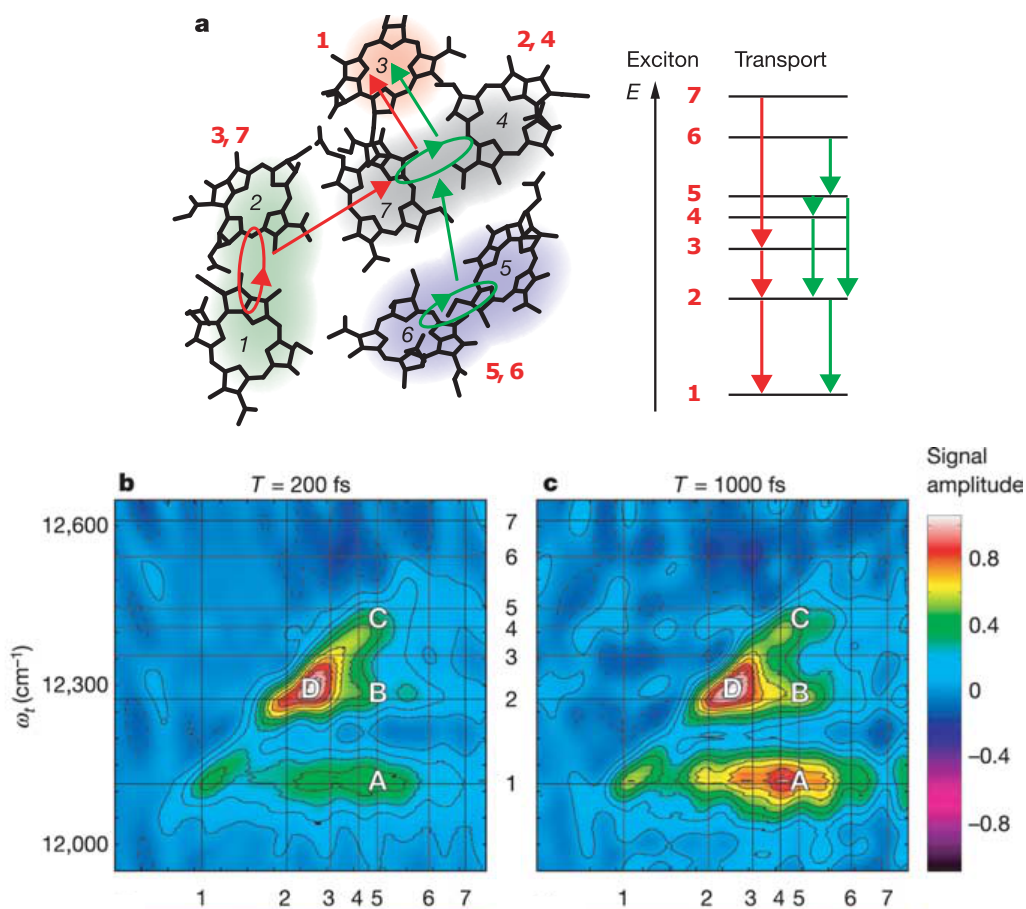


Figure 2.10 : (a) La protéine FMO est composée de sept molécules. Chaque molécule comprend un exciton délocalisé d'énergie légèrement différente (numérotés 1 à 7). Les flèches rouges et vertes indiquent deux mécanismes de transport d'énergie extraits par spectroscopie 2D. (b) et (c) montrent les spectres 2D à des temps de population de 200 fs et 1000 fs, respectivement. La présence de pics sous la diagonale est signe d'un transfert des hautes énergies vers les plus basses énergies. L'augmentation relative du pic A pour $t_{32} = 1000$ fs indique que le transfert d'énergie des excitons 2 à 6 vers l'exciton 1 a lieu sur ~ 1000 fs. Tiré de [33].

À certains temps, ils pourront même disparaître dû à l'interférence destructive avec les termes R_3 et R_4 qui créent des pics 2D aux mêmes positions spectrales.

Parfois, les états $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ correspondent à un même état électronique excité, mais un couplage avec les vibrations les distinguent en énergie. C'est notamment le cas des semi-conducteurs organiques, où l'on peut comprendre l'absorption par un modèle de type Frank-Condon [35]. Le niveau électronique fondamental comprend alors une série de niveaux vibrationnels (g_0, g_1, g_2, \dots) séparés par l'énergie d'une vibration caractéristique $\hbar\Omega$, fortement couplée à la transition électronique. De même, le niveau électronique excité comprend une sous-structure vibronique (e_0, e_1, e_2, \dots) dont les niveaux sont séparés par une énergie $\hbar\Omega$. Un battement quantique pour une matrice densité de type $|e_0\rangle\langle e_1|$ s'effectue donc à la fréquence Ω . Pour un système réel, plusieurs vibrations sont couplées à la transition électronique. Acquérir une série de spectres 2D à différents t_{32} permettra de mesurer les périodes d'oscillation de ces vibrations. Une façon commode de représenter les données est alors d'effectuer une transformée de Fourier sur l'axe t_{32} pour obtenir $A^{(4)}(\omega_{21}, \omega_{32}, \omega_{43})$. Ainsi, une tranche des données $A^{(4)}(\omega_{21}, \omega_{32} = \Omega, \omega_{43})$ résulte en un spectre 2D révélant quels états sont couplés par la vibration d'énergie $\hbar\Omega$. Les travaux de Song et coll. [15] sur des films de P3HT (figure 2.11), un polymère semi-conducteur, illustrent très bien ce type d'analyse. On y voit notamment la signature du mode d'étirement du double lien carbone-carbone ($C = C$) dans l'évolution des spectres 2D avec t_{32} .

2.13 Élargissement homogène et inhomogène dans les spectres 2D

En spectroscopie linéaire, la largeur de bande des transitions est habituellement gouvernée par l'élargissement inhomogène, ce qui dissimule la largeur homogène caractérisant les propriétés fondamentales du système. La spectroscopie 2D est une façon élégante de s'affranchir des effets inhomogènes et de mesurer quantitativement la largeur de bande homogène. L'acquisition d'un spectre 2D s'approche d'une expérience d'*écho de photon*, reconnue pour mesurer les temps de cohérence [36]. La terminologie des diagrammes *rephasants* et *non rephasants* vient d'ailleurs de ce type d'expérience.

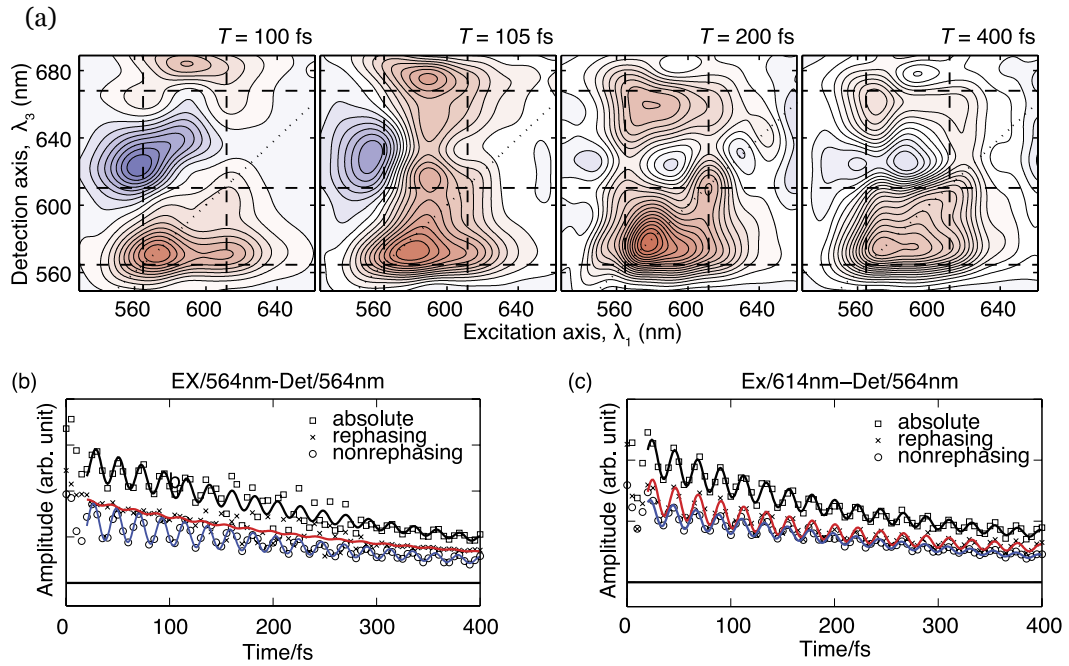


Figure 2.11 : Battements quantiques dans un film de P3HT. (a) Spectre 2D d'un film de P3HT pour différents temps de population $T = 100, 105, 200$ et 400 fs. On peut noter l'évolution rapide des pics positifs (rouge) et négatifs (bleu). (b) Évolution du pic à $(564 \text{ nm}, 564 \text{ nm})$ et (c) du pic à $(614 \text{ nm}, 564 \text{ nm})$ en fonction du temps de population. La fréquence d'oscillation correspond à un couplage avec le mode de vibration du lien $C = C$. Tiré de [15].

La différence avec l'écho de photon provient surtout de la façon d'analyser la mesure ; la spectroscopie 2D utilise le domaine des fréquences tandis que l'écho de photon ne peut qu'analyser la réponse dans le domaine temporel.

La figure 2.12 schématise un signal rephasant lors de l'acquisition d'un spectre 2D pour un système inhomogène. La distribution de fréquences de transition résulte en un déphasage des émetteurs individuels. Le signal total décroît donc en un temps inversement proportionnel à la largeur de la distribution durant t_{21} . Pour un spectre rephasant, puisque la phase évolue dans la direction opposée au courant de t_{43} (par rapport à l'évolution durant t_{21}), les émetteurs se rephasent lorsque $t_{43} = t_{21}$. Il s'agit alors de l'*écho*. On peut noter que l'effet du déphasage homogène serait de réduire l'amplitude de l'écho par rapport au signal à $t = 0$ [9]. Pour un diagramme non rephasant, il n'y a pas d'écho, puisque la phase évolue dans la même direction lors de t_{21} et t_{43} .

Dans un spectre 2D rephasant, un système inhomogène peut être compris comme la somme de plusieurs états découplés (voir Fig. 2.9b). Ainsi, à la figure 2.13, on obtient un pic allongé le long de la diagonale. L'étendue du pic sur l'axe ω_{21} caractérise la distribution des fréquences de transition de largeur σ . La largeur homogène de chaque état Γ est alors accessible le long de l'anti-diagonale (axe $\omega_{21} = -\omega_{43}$) [6, 36].

Pour obtenir de façon quantitative le temps de cohérence $T_2 = 1/\Gamma$, Siemens et coll. ont démontré qu'il fallait simultanément extraire les largeurs homogène et inhomogène [28]. La figure 2.13c) montre la largeur à mi-hauteur d'une coupe antidiagonale en fonction du ratio σ/Γ , pour le module d'un spectre 2D rephasant. Lorsque le déphasage inhomogène est très faible, le profil antidiagonal est lorentzien avec une largeur 2Γ . Dans le cas contraire, on trouve plutôt une largeur à mi-hauteur de $\sim 3,4\Gamma$. Lorsque Γ et σ sont du même ordre de grandeur, la courbe varie relativement rapidement et il sera nécessaire d'obtenir une valeur fiable de σ avant de se prononcer sur le temps de cohérence. Si la largeur du pic mesuré est limitée par la largeur de bande du laser d'excitation ou si le système à l'étude comprend du couplage entre différents états excités, la détermination de σ sera difficile, du moins avec seulement une mesure de spectre 2D. Extraire le temps de cohérence sera seulement possible en effectuant des simulations numériques.

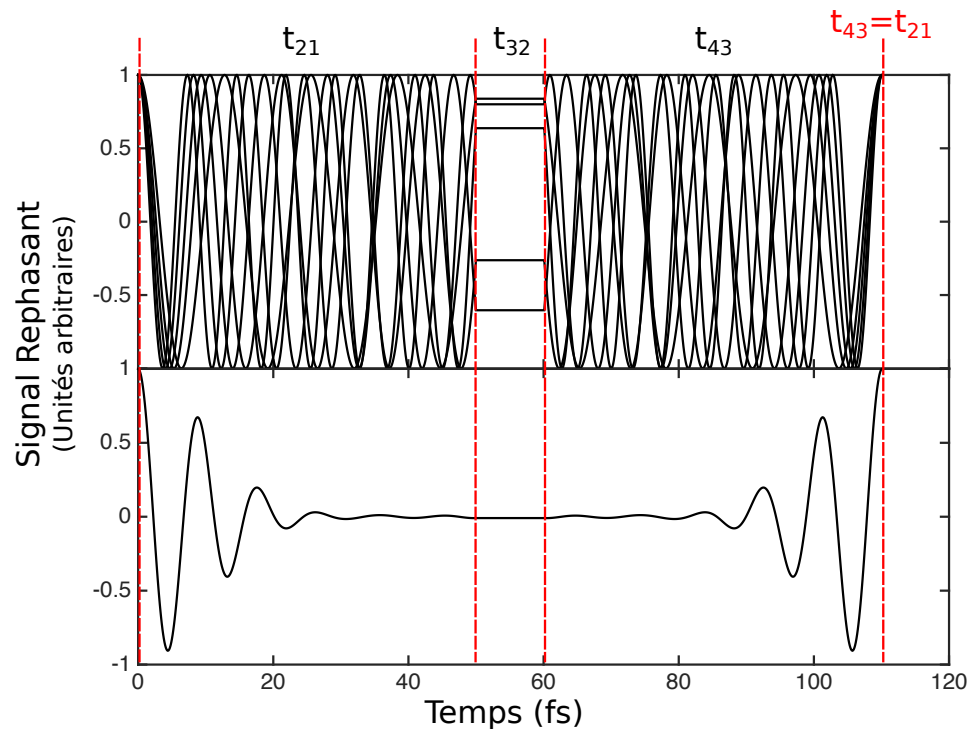


Figure 2.12 : Schéma d'un signal rephasant pour une distribution inhomogène d'états. Les lignes rouges représentent l'interaction avec une des quatre impulsions. En haut, cinq émetteurs différents se déphasent lors du temps t_{21} , mais reviennent en phase lorsque $t_{43} = t_{21}$. En bas, le signal total décroît durant t_{21} , mais l'effet du rephasage reconstruit le signal total au courant de t_{43} et génère un écho à $t_{43} = t_{21}$.

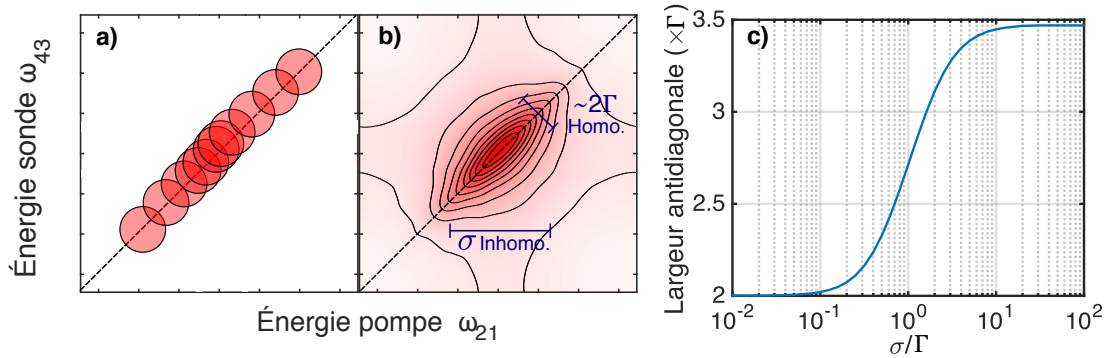


Figure 2.13 : Module d'un spectre 2D rephasant pour un système inhomogène. (a) Chaque émetteur, schématisé par un rond rouge, est découplé des autres et est situé à une position variable le long de la diagonale, dû à la distribution de fréquences de transition. La largeur homogène de chaque émetteur, représentée par la taille du rond, est mesurable le long de l'anti-diagonale. (b) Le signal total forme un pic allongé le long de la diagonale. (c) Quantitativement, la largeur à mi-hauteur d'une coupe antidiagonale variera entre 2Γ et $\sim 3.4\Gamma$ en fonction de l'élargissement inhomogène σ [28].

2.14 État doublement excité

Jusqu'à maintenant, le cas des expériences d'ordre $n = 3$ n'a pas été traité explicitement, puisque leur réponse est essentiellement identique à celle du cas $n = 4$ pour les systèmes présentés. Cependant, lorsque l'on considère un système comme celui de la figure 2.14, où l'état excité $|e\rangle$ peut être excité une seconde fois vers un état $|f\rangle$, la réponse des ordres $n = 3$ et 4 seront différentes.

On illustre les diagrammes de Feynman causant le signal rephasant à la figure 2.14 pour $n = 4$. Le cas du signal non rephasant sera similaire. Le premier terme est communément associé au dépeuplement de l'état fondamental (*Ground State Bleach*), le second à l'émission stimulée (*Stimulated Emission*) et les deux autres à l'absorption des états excités (*Excited State Absorption*). Ces derniers contiennent la signature du couplage avec l'état $|f\rangle$. Les termes ESA_1 et ESA_2 diffèrent seulement à la quatrième interaction, leur pic 2D associé est donc à la même position spectrale. Leur signe est toutefois différent (voir Section 2.8) et l'on doit prendre en compte l'efficacité quantique Φ_f de l'état de population $|f\rangle\langle f|$ sur le signal d'excitation mesuré. Dans le cas

d'une mesure par photoluminescence, on pourra avoir $\Phi_f \approx 0$ si l'état $|f\rangle$ relaxe majoritairement de façon non-radiative vers l'état fondamental. Aucune PL n'est émise par l'état final, donc l'influence de ce diagramme ne sera pas mesurée. Au contraire, dans une mesure utilisant le photocourant, la création de deux électrons libres (et deux trous) est un processus très plausible suite à une double excitation. On aura alors $\Phi_f = 2$ par rapport à l'efficacité de l'état $|e\rangle$ fixée arbitrairement à $\Phi_e = 1$. De façon générale, Φ_f peut prendre n'importe quel valeur entre 0 et 2, ce qui fait varier l'amplitude totale du terme $ESA = ESA_1 - \Phi_f ESA_2$ entre +1 et -1 [22, 23]. Le cas $n = 3$ est plus simple, un seul diagramme est associé à l'absorption des états excités et son signe est négatif [9]. La comparaison entre les spectres 2D de type $n = 3$ et $n = 4$ doit donc se faire avec prudence.

Une autre distinction importante entre $n = 3$ et $n = 4$ apparaît au niveau des pics hors-diagonaux. Pour illustrer cette différence, considérons le cas d'un puit quantique simplifié, où les niveaux e et e' représentent l'exciton lourd et léger (non dégénérés) tandis que le niveau f correspond à la présence de deux excitons (un lourd et un léger) dans le puit. Si aucune interaction n'est présente entre les deux excitons, on aura $\omega_{fg} = \omega_{eg} + \omega_{e'g}$ et les pics ESA seront aux mêmes positions spectrales que les termes GSB et SE . Au contraire, si les deux excitons forment un état lié (biexciton), l'énergie de liaison $\hbar\Delta\omega$ mène à $\omega_{fg} = \omega_{eg} + \omega_{e'g} - \Delta\omega$. Le pic sera alors décalé vers les basses énergie sur l'axe t_{43} [37]. Comme le montre la figure 2.15a, ce décalage et la différence de signe donne une forme spectrale *dispersive* si $\Delta\omega \sim \Gamma$, puisque les pics ne sont pas complètement séparés spectralement.

On peut montrer que la réponse d'ordre $n = 3$ est identique à celle $n = 4$ avec $\Phi_f = 2$ [22]. Dans ce cas, si $\Delta\omega = 0$, les pics hors-diagonaux sont nuls puisque les termes ESA annulent exactement les autres termes. Il reste seulement les termes diagonaux (Fig. 2.15d). Dans la littérature, on affirme fréquemment que, s'il n'y a pas de couplage entre les niveaux, il n'y a pas de pics hors-diagonaux. Cette affirmation provient de l'annulation exacte des différents termes pour le cas $n = 3$. Interpréter tout pic hors-diagonal comme le signe d'un couplage de type biexcitonique est cependant faux. Comme on l'a vu précédemment, plusieurs autres cas de figure mènent à des pics hors-

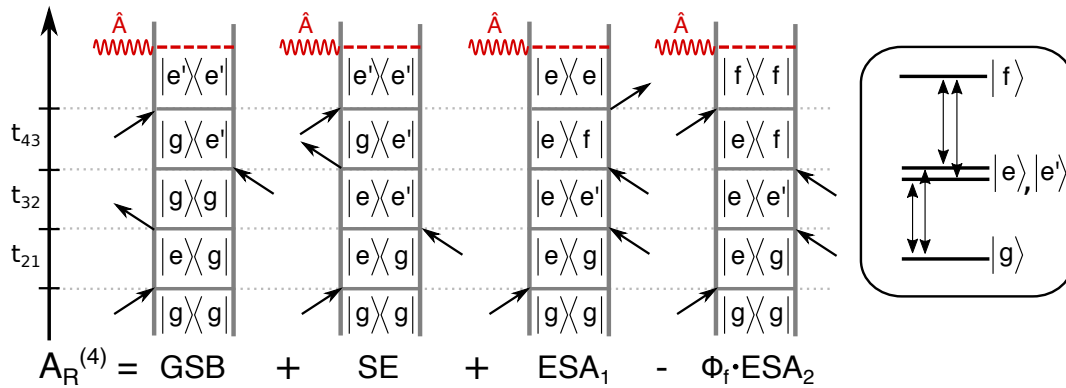


Figure 2.14 : Diagrammes rephasants pour un système comprenant un état doublement excité $|f\rangle$. Pour le signal total, on doit considérer le signe négatif de ESA_2 et l'efficacité quantique Φ_f de l'état $|f\rangle$ relativement à celle de l'état $|e\rangle$.

diagonaux. De plus, cette affirmation n'est généralement pas vraie pour le cas $n = 4$. Les termes hors-diagonaux s'annulent ici seulement lorsque $\Phi_f = 2$. La figure 2.15 illustre les différents spectres possibles pour un tel système. On y voit que la variable Φ_f peut changer drastiquement l'allure d'un spectre 2D.

2.15 Corrélations à multiples quanta

Jusqu'à maintenant, les spectres 2D considérés illustraient des corrélations à un seul quanta d'excitation, c'est-à-dire que les cohérences étudiées évoluaient à une fréquence proche de celle du laser d'excitation, comme $|e\rangle\langle g|$ ou $|f\rangle\langle e|$. Toutefois, rien n'empêche d'atteindre une cohérente de type $|f\rangle\langle g|$ avec deux excitations successives. Cette dernière évoluera à une fréquence ω_{fg} proche du double du laser d'excitation et sera désignée comme une cohérence à deux quanta, puisque deux photons sont nécessaires pour la créer. Pour l'expérience étudiée jusqu'à présent, soit la mesure de $A^{(4)}$ avec quatre impulsions, les diagrammes à deux quanta sont représentés à la figure 2.16. La phase totale du signal $\phi_f = \phi_2 + \phi_1 - \phi_4 - \phi_3$ diffère de celles des termes rephasant et non rephasant. Il sera donc possible d'isoler expérimentalement ce signal.

Un spectre 2D à deux quanta est habituellement mesuré sur les axes t_{32} , où la double cohérence a lieu, et t_{43} en gardant t_{21} fixe. L'axe $\omega_{32} = 2\omega_{43}$ joue alors le rôle de la

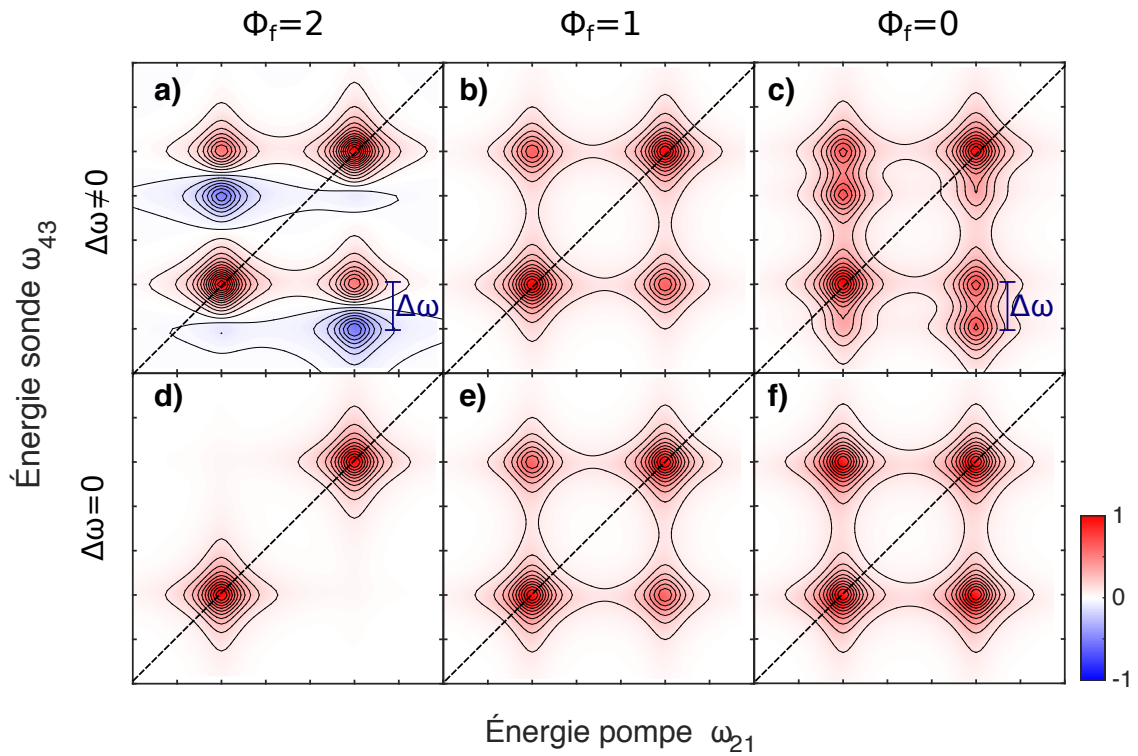


Figure 2.15 : Partie réelle de spectres 2D totaux dans le cas du système à la Fig. 2.14. Les spectres (a), (b) et (c) correspondent à $\Delta\omega \neq 0$ pour différentes valeurs de Φ_f . Les pics négatifs sous la diagonale sont l'effet de l'absorption des états excités. (d), (e) et (f) montrent le cas $\Delta\omega = 0$. Les expériences d'ordre $n = 3$ sont équivalentes au cas $\Phi_f = 2$ (Spectres (a) et (d)). Les pics hors-diagonaux sont alors nuls si $\Delta\omega = 0$.

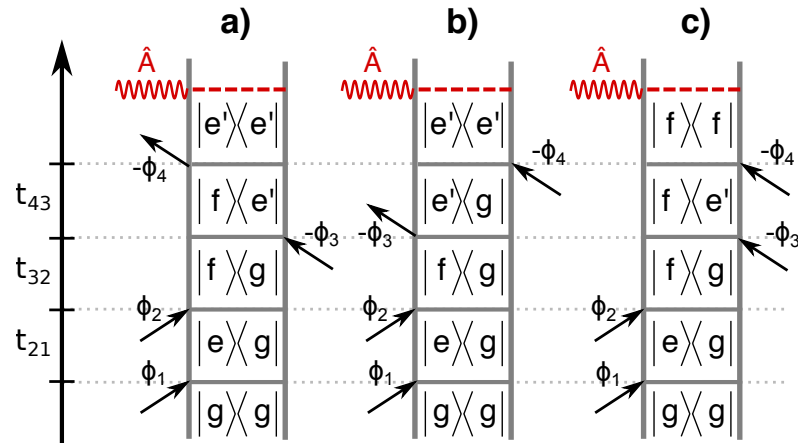


Figure 2.16 : Diagrammes pour un spectre 2D à deux quanta. La phase finale est $\phi_2 + \phi_1 - \phi_4 - \phi_3$. On peut noter que les diagrammes (a) et (c) mènent à un pic à la même position spectrale et que leur signe est opposé. L'efficacité quantique de l'état $|f\rangle$ déterminera donc le signe de la contribution, comme à la section précédente.

diagonale, puisqu'un système sans interaction entre les deux quanta produira un pic à la position $(\omega_{32}, \omega_{43}) = (2\omega_{eg}, \omega_{eg})$ [38]. Lorsque qu'il y a interaction ($\Delta\omega \neq 0$), le pic sera plutôt décalé de cet axe à $(\omega_{32}, \omega_{43}) = (2\omega_{eg} - \Delta\omega, \omega_{eg})$, ce qui permettra de mesurer l'énergie de liaison, souvent masquée par les transitions à un quantum dans les spectres rephasant et non rephasant. Alternativement, un spectre tridimensionnel peut être produit en échantillonnant le signal sur les trois axes temporels. On peut alors décortiquer l'effet de chaque diagramme de Feynman et isoler ceux d'intérêt [39].

Dû à des limitations expérimentales causées par la fréquence élevée de la double cohérence, l'expérience à quatre impulsions pourra difficilement mesurer un spectre à deux quanta si la double cohérence a lieu durant t_{32} . Une méthode à considérer serait celle illustrée par la figure 2.17a. L'idée est d'isoler un signal où la première et deuxième impulsion interagissent chacune deux fois avec le système. On utilise alors les délais t_{21} et t_{43} en gardant fixe t_{32} . Comme on le verra par la suite, la phase totale de $2\phi_{21} \pm \phi_{43}$ pourra facilement être utilisée afin d'isoler ce signal spécifique.

Les travaux de Bruder et coll. [25] ont d'ailleurs montré qu'une mesure similaire est possible en utilisant une séquence à seulement deux impulsions. Dans ce cas, on peut plus difficilement analyser les contributions individuelles de chaque diagramme, mais un

seul délai t_{21} doit être échantillonné. La technique peut aisément être étendue à une cohérence à multiples quanta $|n\rangle \langle g|$ en sachant que le signal peut être isolé à la phase finale $n\phi_{21}$ (voir Fig. 2.17b). Il faut cependant garder en mémoire les complications causées par l'efficacité quantique relative des états finaux de population. Cette technique a d'ailleurs été utilisée au courant de cette thèse pour approfondir des mesures de spectroscopie 2D et les résultats seront présentés dans un prochain chapitre.

2.16 Conclusion

Ce chapitre a permis d'exposer les possibilités qu'offre la spectroscopie multidimensionnelle. Le formalisme de la matrice densité est une façon compacte et pratique de traiter l'interaction d'une suite d'impulsions laser avec un système quantique. Elle permet surtout d'inclure le phénomène de la décohérence qui est essentiel pour décrire tout système physique réel. La façon d'acquérir conceptuellement un spectre 2D a été présentée et la signification des pic 2D a été associée à l'évolution de la matrice densité en utilisant les diagrammes de Feynman. Le cas d'une expérience à quatre impulsions a été étudié en profondeur, notamment sur la façon d'extraire l'élargissement homogène et la signification des battements quantiques. La distinction entre les expériences à 3 et 4 impulsions, qui apparaît lorsque le système possède des états doublement excités, a été présentée. Enfin, on a brièvement discuté de séquences d'impulsions permettant la mesure de cohérences multiples, soit avec deux ou une seule paire d'impulsions colinéaires. Avec cette conception théorique en main, le défi sera d'implémenter un système expérimental assez précis et stable, de sorte à pouvoir littéralement manipuler la fonction d'onde d'un matériau.

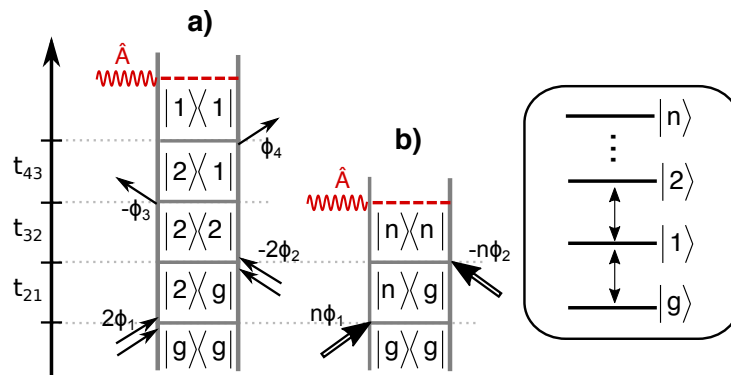


Figure 2.17 : a) Mesure suggérée pour un spectre à deux quanta, où l'impulsion 1 et 2 interagissent deux fois chacune. La double cohérence apparaît ainsi durant le temps t_{21} , ce qui facilite la mesure dans notre cas. (b) Mesure à deux impulsions où l'on sonde la cohérence du n ème état excité en interagissant n fois avec le système.

CHAPITRE 3

IMPLÉMENTATION EXPÉRIMENTALE DE LA SPECTROSCOPIE D'EXCITATION COHÉRENTE 2D

Dans ce chapitre, on décrira le système expérimental permettant l'acquisition d'un spectre d'excitation 2D. L'expérience, développée initialement par le groupe du Professeur Andrew Marcus [20], est basée sur la modulation acousto-optique des phases d'une séquence de quatre impulsions colinéaires. Un survol de la technique expérimentale sera présenté avant de décrire les différents composants et appareils utilisés pour l'implémentation du système dans notre laboratoire. La technique de modulation de phase et la détection synchrone du signal non linéaire seront ensuite présentées en détails. On terminera par décrire la façon d'acquérir et traiter les données pour obtenir un spectre 2D.

3.1 Survol de l'expérience

Un schéma de l'expérience est illustré à la figure 3.1b. La majorité du montage consiste à préparer la séquence de quatre impulsions ultrabrèves en ayant un contrôle sur leur spectre, leur phase relative et leur délai temporel (voir Fig. 3.1a). D'abord, un laser ultrarapide à 1030 nm et 600 kHz pompe un amplificateur paramétrique non colinéaire qui génère une impulsion cohérente sur une large gamme spectrale, dans le visible ou l'infrarouge proche. Ensuite, l'impulsion est pré-compressée temporellement, de sorte que la dispersion causée par l'ensemble des éléments optiques soit compensée et que l'impulsion ait une durée minimale lorsqu'elle atteint l'échantillon. Après la compression, on divise l'impulsion en quatre copies en utilisant deux interféromètres de Mach-Zehnder (MZ) imbriqués dans un plus grand interféromètre MZ. Des lignes à délai optique permettent de contrôler les délais inter-impulsions t_{21} , t_{32} et t_{43} . Chacun des quatre bras comprend aussi un modulateur acousto-optique permettant de moduler la phase des impulsions à une fréquence choisie Ω_j ($j = 1, 2, 3, 4$). Ainsi, la phase de

l'impulsion j s'exprime comme $\phi_j = \Omega_j m T$, avec $T \approx 1.67 \mu s$ le temps entre les répétitions du laser pompe et m un entier dénombrant chaque répétition. La séquence de quatre impulsions excite l'échantillon et le signal d'excitation, soit la photoluminescence (PL) ou le photocourant (PC), est envoyé vers un amplificateur à détection synchrone (ADS). Comme il a été présenté au chapitre précédent, les spectres 2D rephasant et non rephasant ont une phase respective¹

$$\phi_R = \phi_{43} - \phi_{21} = (\Omega_{43} - \Omega_{21})mT \quad (3.1)$$

$$\phi_{NR} = \phi_{43} + \phi_{21} = (\Omega_{43} + \Omega_{21})mT. \quad (3.2)$$

La modulation de phase des impulsions résulte en une modulation des signaux non rephasant et rephasant aux fréquences $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$. La détection synchrone permettra d'isoler ces termes parmi le signal d'excitation total. On doit toutefois fournir à l'ADS des signaux références, qui seront générés optiquement via les paires d'impulsions inutilisées à la sortie des interféromètres. Chaque paire, couplée à un monochromateur et détectée avec une photodiode à avalanche (APD), génère un signal référence à Ω_{21} ou Ω_{43} . Par modulation d'amplitude, l'ADS permet alors une démodulation des signaux rephasant et non rephasant aux fréquences $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$. Les spectres 2D sont construits en mesurant les composantes en phase et en quadrature de ces signaux pour tous couples (t_{21}, t_{43}) positifs, puis en effectuant une transformée de Fourier sur les axes t_{21} et t_{43} . Le temps de population t_{32} reste fixe lors de l'acquisition.

3.2 Description de l'équipement

L'équipement utilisé pour l'implémentation de la spectroscopie cohérente d'excitation sera décrit explicitement dans cette section, en mettant l'accent sur les spécifications de chaque appareil qui sont critiques pour le bon fonctionnement de l'expérience.

¹On a vu que $\phi_{NR} = -(\phi_{43} + \phi_{21})$, mais le signe absolu ne fait que discriminer entre un terme et son conjugué complexe, qui sont physiquement équivalents. Expérimentalement, seul le signe relatif de chaque phase sera important.

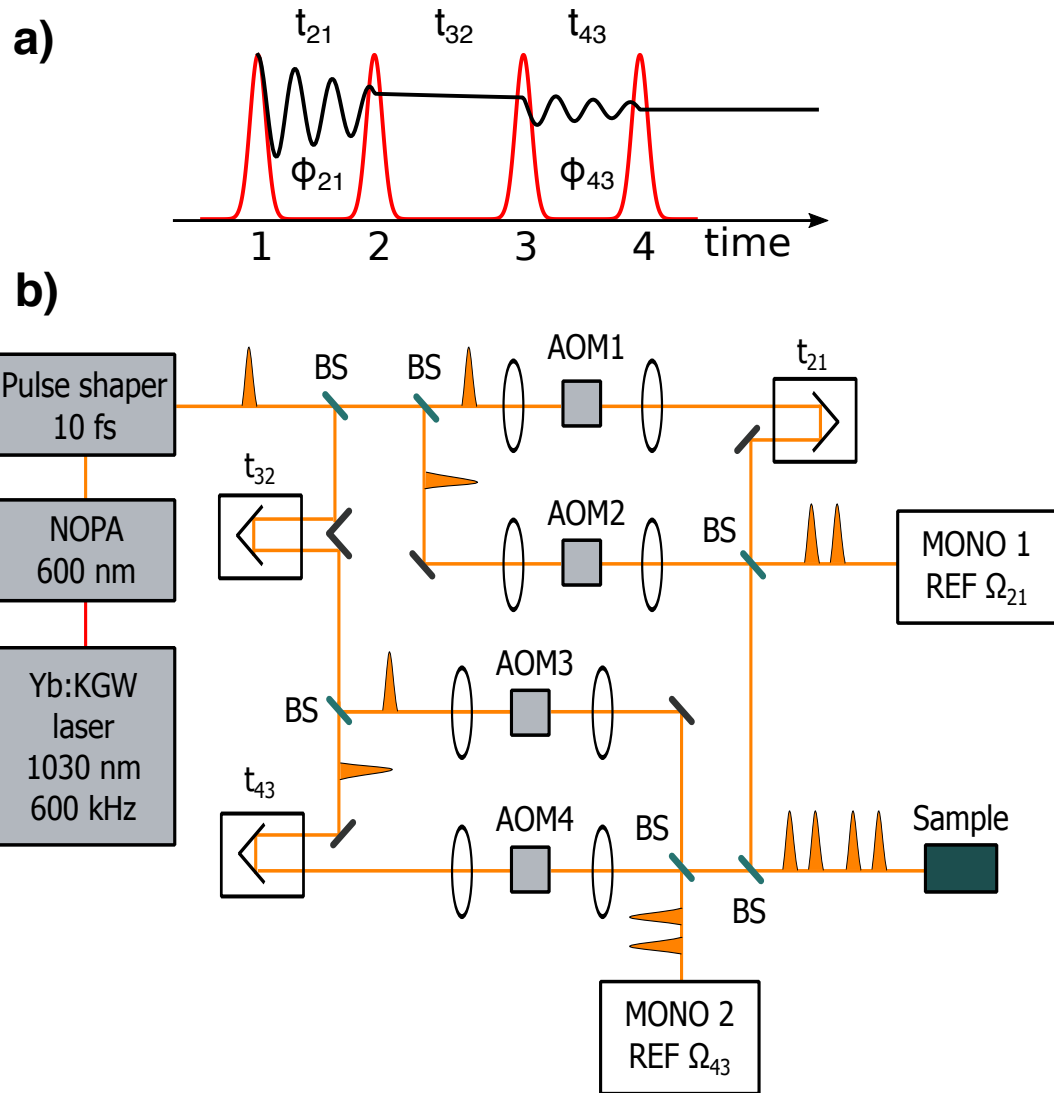


Figure 3.1 : (a) Séquence d'impulsions pour la spectroscopie d'excitation 2D. Les délais t_{21} , t_{32} et t_{43} ainsi que les phases relatives des impulsions ϕ_{21} et ϕ_{43} sont contrôlés. (b) Montage expérimental. NOPA : amplificateur paramétrique non colinéaire, Pulse shaper : Compresseur d'impulsions, BS : Séparateur de faisceau 50/50, AOM : Modulateur acousto-optique, MONO : Monochromateur (pour construire les signaux références), Sample : Échantillon. Voir le texte pour les détails.

3.2.1 Laser pompe

Le laser pompe (Light Conversion Pharos) est un *regenerative amplifier* avec un milieu de gain à l'ytterbium dopé (Yb :KGW), générant des impulsions de ~ 200 fs centrées à 1030 nm. Opéré à un taux de répétition de 600 kHz, on obtient une puissance maximale de 10 W. La figure 3.2 schématise le fonctionnement du laser pompe. D'abord, un oscillateur Yb :KGW pompé par une diode laser génère un train d'impulsions à 76 MHz avec une puissance crête relativement faible. Le *stretcher* utilise une paire de réseaux de diffraction pour disperser l'impulsion temporellement. On peut alors l'amplifier sans que la puissance crête ne dépasse le seuil de dommage optique. Le *regenerative amplifier* sélectionne avec une cellule de Pockels [40] un sous-ensemble des impulsions, de sorte à obtenir un taux de répétition voulu (ici 600 kHz), et les amplifie via de multiples passes dans un second cristal Yb :KGW pompé par une autre diode laser. Ensuite, on compresse temporellement les impulsions de façon opposée au *stretcher* pour obtenir une impulsion haute puissance et ultrabrève. Pour finir, un sélecteur d'impulsions utilise une seconde cellule de Pockels pour nettoyer le train d'impulsion de répliques indésirables et dirige l'impulsion principale vers la sortie [41–43]. La spectroscopie d'excitation 2D nécessite une très grande stabilité lors de la prise de mesure, ce qui est un paramètre déterminant pour le choix d'un laser pompe. De plus, on devra bien choisir le taux de répétition. Un taux trop faible par rapport aux fréquences de modulation Ω_{21} et Ω_{43} causera des effets de sous-échantillonnage (*undersampling*) et laissera beaucoup de temps mort entre les impulsions, affectant le ratio signal/bruit de l'ADS. Au contraire, si le taux de répétitions est trop élevé et est comparable au taux de relaxation du signal d'excitation dans l'échantillon, des effets de couplage avec les impulsions précédentes (*pile-up*) pourraient créer des artefacts de mesure [44].

3.2.2 Amplificateur paramétrique

Le laser pompe est utilisé comme source à un amplificateur paramétrique non colinéaire (NOPA) [45] permettant d'obtenir des impulsions à large bande spectrale et, conséquemment, d'atteindre une durée d'impulsion approchant 10 fs. Deux NOPA (Light

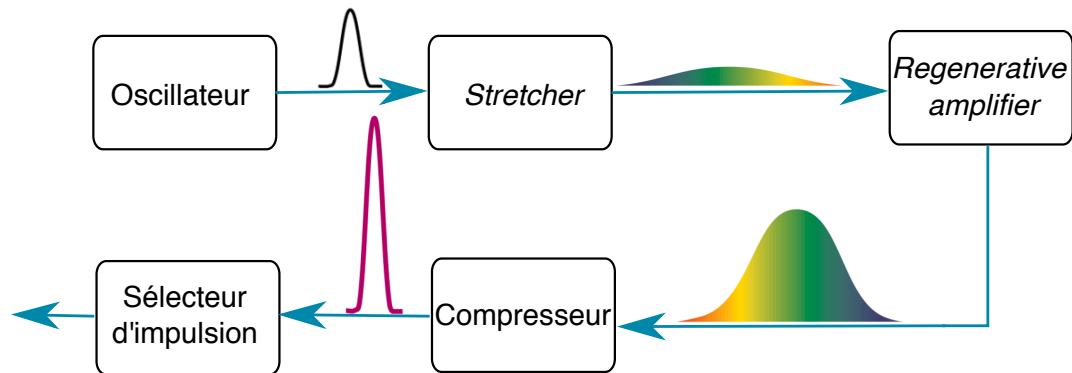


Figure 3.2 : Schéma de fonctionnement du laser pompe. Figure inspirée de [42] et [41]

Conversion Orpheus-N) ont été utilisés, chacun dans une gamme spectrale différente. L'un est ajustable de 520 à 670 nm et l'autre de 700 à 900 nm avec une largeur de bande pouvant atteindre 80-100 nm. On illustre le fonctionnement simplifié de ces NOPA à la figure 3.3. Premièrement, une majeure partie ($\sim 90\%$) de la puissance d'entrée sert à générer le faisceau pompe. Pour le NOPA dans la gamme du proche infrarouge, on utilisera la seconde harmonique (515 nm) du faisceau d'entrée comme pompe, générée dans un cristal de bêta-borate de baryum (BBO). Le NOPA dans le visible utilisera plutôt la troisième harmonique (343 nm) créée par une combinaison de cristaux BBO et de triborate de lithium (LBO). La puissance d'entrée restante ($\sim 10\%$) sert à générer un faisceau de lumière blanche par interaction non linéaire dans un cristal de saphir ou un cristal KGW (*Potassium-Gadolinium Tungstate*). Cette lumière blanche est cohérente et large bande, mais de faible puissance. Un compresseur à prisme est utilisé pour ajuster la dispersion de la lumière blanche, puis cette dernière est amplifiée de façon paramétrique par le faisceau pompe dans un cristal non linéaire. Le faisceau amplifié passe par une seconde étape d'amplification avant d'atteindre la sortie. On obtient alors une impulsion large bande ayant une énergie d'impulsion de l'ordre de 400 nJ à un taux de 600 kHz. Puisque la spectroscopie 2D ne sonde que les transitions énergétiques en résonance avec l'excitation, une bonne flexibilité sur la gamme spectrale et une grande largeur de bande sont essentielles.

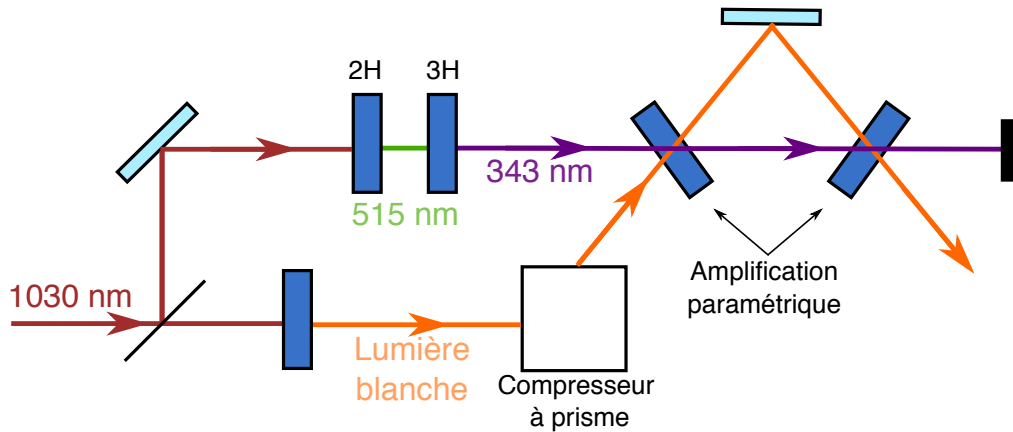


Figure 3.3 : Schéma simplifié d'un amplificateur paramétrique non colinéaire.

3.2.3 Compresseur d'impulsions

À la sortie des NOPA, un compresseur de type 4-f (Biophotonic Solutions MIIPS) permet de pré-compenser la dispersion de l'ensemble des éléments optiques (Fig. 3.4a). Un réseau de diffraction disperse l'impulsion sur une matrice unidimensionnelle à 128 pixels composées de cristaux liquides. L'indice de réfraction de ces cristaux est contrôlé par l'application d'une différence de potentiel sur les pixels, ce qui permet d'allonger ou raccourcir le parcours optique respectif d'une mince gamme de longueur d'onde et ainsi contrôler la dispersion de l'impulsion [46]. On pourra ajuster la phase spectrale $\Phi(\omega)$ de l'impulsion et la rendre linéaire en ω , afin d'obtenir une impulsion à la limite de Fourier (voir section 2.6).

La figure 3.4b illustre le fonctionnement du MIIPS. L'impulsion arrive avec une dispersion arbitraire au compresseur. Ce dernier applique une phase spectrale précise sur l'impulsion, afin d'atteindre la limite de Fourier à l'échantillon une fois qu'elle a subi la dispersion de tous les éléments optiques du système. Pour connaître la phase à appliquer, on remplace l'échantillon par le système de détection, composé d'un cristal de BBO générant la seconde harmonique du faisceau d'excitation, d'un filtre passe bas pour s'affranchir du faisceau fondamental et d'un spectromètre lié à un ordinateur. Puisque l'optique linéaire ne permet pas (facilement) de mesurer la phase d'un champ électrique, l'utilisation d'un cristal non linéaire est essentielle. Brièvement, puisque la génération

de seconde harmonique est proportionnelle au carré de l'intensité crête, la seconde harmonique sera maximale lorsque l'impulsion est à la limite de Fourier.

L'algorithme permettant de déterminer la phase à appliquer utilise un processus itératif. D'abord, on peut montrer que le signal de seconde harmonique mesuré par le spectromètre s'écrit [47]

$$S^{(2)}(2\omega) \propto \left| \int \alpha(\omega + \omega') e^{i\Phi(\omega + \omega')} \alpha(\omega - \omega') e^{i\Phi(\omega - \omega')} d\omega' \right|^2. \quad (3.3)$$

En effet, le champ électrique de seconde harmonique à fréquence 2ω est l'intégrale de toutes les combinaisons de deux champs électriques $E(\omega_a)E(\omega_b)$ avec la condition $2\omega = \omega_a + \omega_b$, ce qui est une formulation équivalente à l'équation 3.3. Le spectromètre ne détecte pas le champ électrique, mais bien l'intensité, donc le carré de la norme doit être effectué. On remarque que $S^{(2)}(2\omega)$ est maximal si la phase de l'intégrand $\Phi(\omega + \omega') + \Phi(\omega - \omega')$ ne varie pas, puisqu'il n'y a pas de composante oscillatoire pour réduire le résultat de l'intégrale. En effectuant un développement en série de Taylor, on trouve

$$\Phi(\omega + \omega') + \Phi(\omega - \omega') = 2\Phi(\omega) + \frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} \omega'^2 + \dots + \frac{2}{(2n)!} \frac{d^{2n}\Phi(\omega)}{d\omega^{2n}} \omega'^{2n}. \quad (3.4)$$

Ainsi, en négligeant les termes supérieurs à ω'^2 , on obtient que $S^{(2)}(2\omega)$ est maximal pour $\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} = 0$. En appliquant une phase arbitraire connue $f(\omega)$ sur le compresseur, la phase totale s'écrit $\Phi(\omega) = f(\omega) + \psi(\omega)$, avec $\psi(\omega)$ causé par tout le reste du système optique. La seconde harmonique est optimisée lorsque

$$\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} = \frac{d^2f(\omega)}{d\omega^2} + \frac{d^2\psi(\omega)}{d\omega^2} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d^2\psi(\omega)}{d\omega^2} = -\frac{d^2f(\omega)}{d\omega^2}. \quad (3.5)$$

Puisque $f(\omega)$ est connu, on retrouve la phase $\psi(\omega)$ après une double intégration. Il faut toutefois déduire la forme de $f(\omega)$ qui optimise le signal. La stratégie est donc de paramétrer la phase appliquée sur le compresseur, par exemple en appliquant $f(\omega) = a(\omega - \omega_0)^2$ et en variant de façon continue le paramètre a . On identifie ensuite, pour

chaque ω , le point $a_{max}(\omega)$ où $S^{(2)}(2\omega)$ est maximal. On en déduit que

$$\frac{d^2\psi(\omega)}{d\omega^2} = -\frac{d^2f_{max}(\omega)}{d\omega^2} = -2a_{max}(\omega), \quad (3.6)$$

donc qu'appliquer la phase $f_{max}(\omega)$ sur le compresseur rend la phase totale linéaire et minimise la durée de l'impulsion. L'équation 3.5 est cependant une approximation puisque les termes d'ordre supérieur à 2 ont été négligés. Il faudra répéter cette procédure plusieurs fois pour converger vers la compression optimale de façon itérative [47, 48].

Il est primordial d'obtenir des impulsions à la limite de Fourier dans le cadre de la spectroscopie 2D, notamment pour avoir une résolution temporelle suffisante pour la mesure de battements quantiques et pour minimiser les effets de superposition temporelle des impulsions. Une forte dispersion va d'ailleurs déformer substantiellement les spectres 2D [49]. Un compresseur d'impulsions à cristaux liquides permet de compenser facilement n'importe quel type de dispersion, contrairement aux compresseurs basés sur des paires de prismes ou de réseaux de diffraction qui ne peuvent ajuster indépendamment les termes quadratique et cubique de la phase spectrale [50]. Un désavantage est qu'une trop grande dispersion à compenser modifie le spectre en le rendant irrégulier et mène ultimement à une perte de puissance.

3.2.4 Ligne à délai optique

Les délais inter-impulsions sont contrôlés par des lignes à délai automatisées munie de miroirs rétro-rélecteurs. Les temps de cohérence t_{21} et t_{43} sont échantillonnés par des lignes à délai piézoélectrique (Micos PMC-100), permettant une précision de l'ordre de 1,5 nm sur une distance de 3 cm, soit 0,01 fs de résolution et une variation du délai sur 200 ps. Puisque les systèmes étudiés ici ont des temps de cohérence inférieurs à 1 ps et que la précision nécessaire est équivalente à une fraction de longueur d'onde, soit $\sim 0,1$ fs, les performances de ces lignes à délai sont amplement suffisantes. Afin de pouvoir explorer des temps de population allant jusqu'à une durée de 2 ns, une ligne à délai mécanique (Newport IMS300CCHA) a été utilisée pour t_{32} . La précision et la répétabilité sont toutefois inférieure aux lignes piezoélectriques et pourraient être améliorées

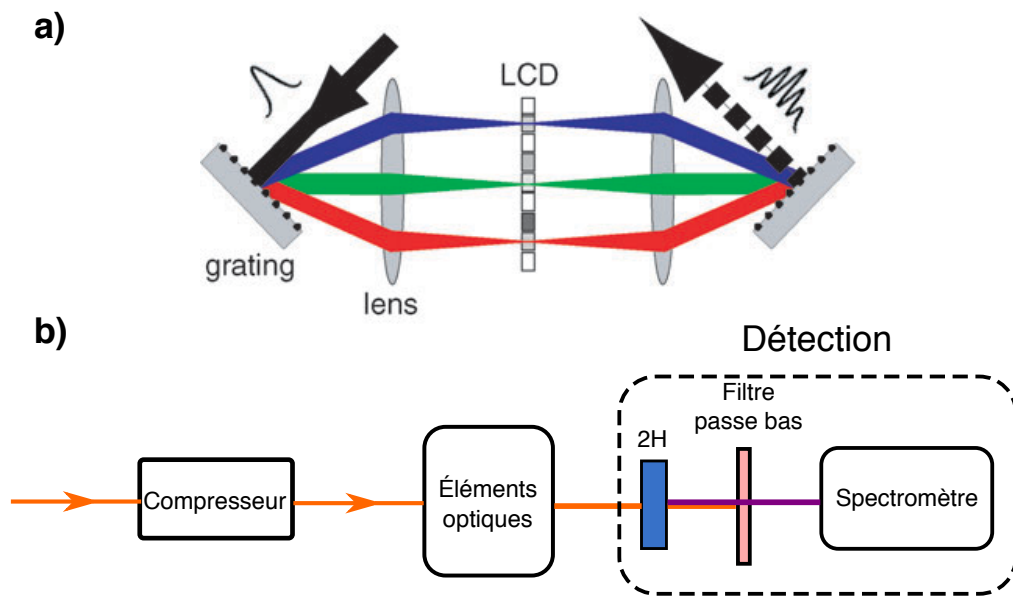


Figure 3.4 : (a) Schéma d'un compresseur 4-f. Un réseau disperse spatialement l'impulsion et une matrice de cristaux liquides (LCD), située au plan de Fourier du système, permet de contrôler la phase spectrale de l'impulsion. Un second réseau recombine l'impulsion. Figure tirée de [51]. (b) Schéma du système de compression. Le compresseur pré-compense la dispersion du système optique pour obtenir une impulsion courte à l'échantillon. Pour connaître la phase à appliquer, on place le système de détection à la position de l'échantillon et on utilise un algorithme itératif.

afin de mieux capturer des dynamiques rapides du temps de population, surtout pour des mesures de battements quantiques des pics 2D pouvant avoir une période de ~ 20 fs. Actuellement, une telle mesure est difficile à effectuer.

3.2.5 Modulateur acousto-optique

Un modulateur acousto-optique utilise une onde sonore dans un cristal pour diffracter un faisceau laser. L'onde sonore crée des variations de pression périodiques dans le cristal, perturbant l'indice de réfraction et résultant en un réseau de diffraction dynamique. La lumière transmise (ordre zéro) est bloquée et on récupère le premier ordre de diffraction, dont la phase est affectée par l'onde sonore [52].

En effet, on peut exprimer l'onde sonore du modulateur j comme [24]

$$B_j(t, x) = B_0 \cos(\Omega_j t - k_j x) \quad (3.7)$$

avec k_j le vecteur d'onde et Ω_j la fréquence de l'onde sonore. Le vecteur d'onde a pour effet de changer la direction du faisceau incident, conformément à la loi de Bragg, tandis que Ω_j cause une légère variation de fréquence du faisceau semblable à un décalage Doppler [52]. En négligeant la dispersion, on peut ainsi écrire le champ électrique de l'impulsion j comme (voir section 2.6)

$$E_{m,j}(t) = A_j(t - t_j - mT) \cos(\omega_L(t - t_j - mT) + \Omega_j t) \quad (3.8)$$

$$= A_j(t - t_j - mT) \cos((\omega_L + \Omega_j)(t - t_j - mT) + \Omega_j(t_j + mT)), \quad (3.9)$$

où mT est une variable temporelle dénombrant chaque répétition m du laser. L'équation 3.9 met en évidence l'effet de l'onde sonore ; la fréquence du champ est décalée par Ω_j tandis qu'une phase $\Omega_j(t_j + mT)$ est introduite. Puisque t_j est de l'ordre de la picoseconde et T de l'ordre de la microseconde, on aura $\Omega_j(t_j + mT) \approx \Omega_j mT$. De même, la fréquence optique est beaucoup plus élevée que celle de l'onde sonore (~ 200 MHz),

donc $\omega_L + \Omega_j \approx \omega_L$ est une excellente approximation. On obtient ainsi

$$E_{m,j}(t) = A_j(t - t_j - mT) \cos(\omega_L(t - t_j - mT) + \Omega_j mT). \quad (3.10)$$

La phase de l'impulsion varie à chaque répétition, elle est modulée à une fréquence Ω_j .

Dans le domaine de Fourier, on trouve

$$E_{m,j}^{(+)}(\omega) = \alpha_j(\omega) e^{i\omega(t_j+mT)} e^{-i\Omega_j mT} \quad (3.11)$$

$$E_{m,j}^{(-)}(\omega) = \alpha_j(-\omega) e^{i\omega(t_j+mT)} e^{i\Omega_j mT}. \quad (3.12)$$

On peut donc directement faire l'association avec les phases ϕ_j des impulsions, vues au premier chapitre, via $\phi_j = \Omega_j mT$ et en déduire que les signaux rephasant et non rephasant sont modulés aux fréquences $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$ (équations 3.1 et 3.2). Les fréquences Ω_j des modulateurs acousto-optiques (Gooch & Housego) sont ajustées de sorte à obtenir Ω_{21} et Ω_{43} de l'ordre de quelques kHz, en choisissant une région de fréquences où le bruit est minimal. Le générateur radio-fréquence permettant de créer l'onde sonore possède deux sorties synchronisées sur une même horloge interne. Les fréquences Ω_1 et Ω_2 ont donc une différence de phase fixe, ce qui permet une précision <1 Hz pour la différence des fréquences Ω_{21} . De même, un second générateur permet une précision similaire sur Ω_{43} .

3.2.6 Amplificateur à détection synchrone

L'amplificateur à détection synchrone (ADS) ou *Lock-in* permet d'isoler un signal à une fréquence précise de sorte à s'affranchir de la plupart du bruit. La figure 3.5 illustre le fonctionnement d'un ADS. D'abord, on multiplie le signal $V_s(t) = R \cos(\omega_s t + \theta)$ avec une référence $V_r(t) = \sqrt{2} e^{-i\omega_r t}$. On obtient deux composantes

$$V_s(t) \times V_r(t) = \frac{R}{\sqrt{2}} e^{+i(\omega_s - \omega_r)t + \theta} + \frac{R}{\sqrt{2}} e^{-i(\omega_s + \omega_r)t + \theta}. \quad (3.13)$$

En pratique, on choisit $\omega_r = \omega_s$, de sorte qu'une composante soit constante (DC) et l'autre oscille au double de la fréquence. Un filtre passe bas est ensuite appliqué pour isoler le terme DC. Ainsi, on extrait la composante en phase $X = \frac{R}{\sqrt{2}} \cos(\theta)$ et en quadrature $Y = \frac{R}{\sqrt{2}} \sin(\theta)$. Une transformation de coordonnées permet d'obtenir l'amplitude R et la phase θ du signal d'entrée par rapport à la référence [53]. On peut noter que l'ADS donne l'amplitude quadratique moyenne.

L'action du filtre passe bas est aussi de retirer le bruit à des fréquences autres que ω_r . La largeur de bande du filtre, inversement proportionnelle à la constante de temps τ_c , détermine le niveau de signal sur bruit. Dans le domaine temporel, le filtre passe bas consiste à faire une moyenne du signal durant un temps τ_c . Une constante de temps élevée retire donc plus de bruit, mais l'acquisition de la mesure est plus longue.

L'ADS utilisé lors de l'expérience (Zurich Instruments HF2LI) possède deux entrées et six démodulateurs, c'est-à-dire que la détection synchrone peut être effectuée à six fréquences simultanément. Les références sont mesurés optiquement aux fréquences de modulation Ω_{21} et Ω_{43} , mais les signaux d'intérêts sont aux fréquences $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$. Le principe de la modulation d'amplitude est utilisé pour générer la somme et la différence des fréquences. De façon générale, on définit la modulation d'amplitude d'un signal porteur $A \sin(\omega_p t + \theta)$ comme [53]

$$S_{AM}(t) = [A + M \sin(\omega_m)t] \sin(\omega_p t + \theta) \quad (3.14)$$

$$= A \sin(\omega_p t + \theta) + \frac{M}{2} \cos((\omega_p - \omega_m)t + \theta) - \frac{M}{2} \cos((\omega_p + \omega_m)t + \theta), \quad (3.15)$$

où $M \sin(\omega_m)t$ est le signal de modulation. En plus du signal porteur, on obtient des signaux aux fréquences latérales $\omega_p \pm \omega_m$. Dans notre cas, l'ADS génère un signal de référence aux fréquences $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$, puis applique la détection synchrone sur le signal d'entrée pour isoler les signaux non linéaires.

3.2.7 Photodiode à avalanche

Une photodiode à avalanche (APD) permet de détecter la photoluminescence lorsque cette dernière est utilisée comme signal d'excitation. Ce type de détecteur est assez sen-

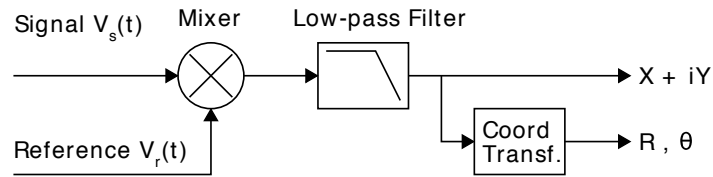


Figure 3.5 : Schéma de fonctionnement d'un ADS. Le signal $V_s(t)$ est multiplié avec la référence $V_r(t)$, puis un filtre passe bas isole la composante DC, donnant accès à la composante en phase X et en quadrature Y. Un changement de coordonnée permet d'obtenir l'amplitude R et la phase θ du signal. Figure tirée de [53].

sible pour détecter la PL, puisque son fonctionnement est basé sur un effet en cascade où l'absorption d'un photon dans une jonction PN mène à la génération d'un courant comprenant plusieurs centaines de charges. Pour ce faire, une forte différence de potentielle est appliquée aux bornes de la jonction. La paire électron-trou créée par le photon absorbé sera fortement accélérée et créera d'autres paires par ionisation d'impact [54]. Si la différence de potentiel est assez élevée, l'effet d'avalanche se poursuit et mène à un courant mesurable. L'APD utilisée lors de l'expérience (Hamamatsu C12703-01) comprend un amplificateur courant à voltage à faible bruit, ce qui permet d'envoyer directement le signal de sortie à l'ADS.

Le même modèle est utilisé pour détecter les signaux références. La bonne sensibilité du détecteur permettra de filtrer une très fine gamme spectrale de la paire d'impulsions (avec le monochromateur), donnant accès à de plus long temps de cohérence (voir section 3.3). De plus, la réponse du circuit d'amplification atténue les fréquences plus élevées que 100 kHz. On pourra extraire directement Ω_{21} ou Ω_{43} sans devoir filtrer électroniquement le taux de répétition du laser à 600 kHz.

3.2.8 Amplificateur courant à voltage

Pour l'étude d'un dispositif (photovoltaïque ou autre), le signal d'excitation peut aussi être un photocourant. Un amplificateur courant à voltage (Zurich Instruments HF2TA) a été utilisé afin de fournir un signal suffisant à l'ADS. Cet amplificateur à transimpédance a un gain variable et permet d'appliquer une différence de potentiel (*bias*) aux

bornes de l'échantillon lors de la mesure tout en conservant un faible bruit. [53].

3.3 Détection synchrone

L'ADS permet de démoduler le signal d'excitation aux fréquences des signaux rephasant et non rephasant en s'affranchissant des signaux à toutes autres fréquences et, par le fait même, de la majorité du bruit. Les signaux de référence à Ω_{21} et Ω_{43} sont construits optiquement en filtrant avec un monochromateur chaque paire d'impulsions. Les fréquences centrales des monochromateurs $\bar{\omega}_{21}$ et $\bar{\omega}_{43}$ sont choisies dans la bande spectrale du laser d'excitation, normalement au centre de celle-ci. En ignorant la composante constante (DC), on peut écrire l'intensité de la paire d'impulsion une fois filtrée comme

$$R(t_{21}, mT) = 2\text{Re} \left(E_{m,1}^{(+)}(t_1) E_{m,2}^{(+)*}(t_2) \right) \propto C(t_{21}) \cos(\bar{\omega}_{21}t_{21} - \Omega_{21}mT) \quad (3.16)$$

$$R(t_{43}, mT) = 2\text{Re} \left(E_{m,3}^{(+)}(t_3) E_{m,4}^{(+)*}(t_4) \right) \propto C(t_{43}) \cos(\bar{\omega}_{43}t_{43} - \Omega_{43}mT), \quad (3.17)$$

où $C(t)$ est une fonction enveloppe dont la largeur est inversement proportionnelle à la résolution spectrale du spectromètre $\delta\omega$. En effet, on mesure l'interférence entre deux impulsions séparées par un délai temporel, donc leur différence de phase, vue dans le domaine spectral, cause une interférence de type $\cos(\omega t_{21})$ dans le spectre total [55]. Plus t_{21} est grand, plus les maxima et minima sont rapprochés dans le spectre. Si le détecteur intègre spectralement une gamme de fréquences $\delta\omega > 2\pi/t_{21}$, l'effet d'interférence sera moyenné sur plus d'une oscillation dans le spectre et le contraste diminuera significativement. Ainsi, la limite supérieure d'un temps de cohérence pouvant être mesuré est déterminée par le délai limite t_{lim} où les signaux références sont encore visibles. Sachant que $t_{lim} \sim 2\pi/\delta\omega$, on voudra maximiser la résolution du monochromateur (minimiser $\delta\omega$). Avec un monochromateur ayant une longueur focale de 30 cm (Princeton Instruments SP2300i) muni d'une réseau à 1200 lignes/mm, on obtient $t_{lim} \sim 10$ ps, ce qui est amplement suffisant pour tous les échantillons étudiés. Pour mesurer des temps significativement plus long, une méthode utilisant un laser continu a été développée par

Nardin et coll. [21]. Aucun monochromateur n'est alors nécessaire, mais la flexibilité est réduite, puisque les fréquences optiques des références sont fixées à $\bar{\omega}_{21} = \bar{\omega}_{43} = \omega_{cw}$, la fréquence du laser continu.

Aux équations 3.16 et 3.17, on remarque que la phase des signaux références dépend du délai t_{21} ou t_{43} , mais varie aussi pour un délai fixe à chaque répétition du laser, ce qui nous donne accès aux fréquences de modulation Ω_{21} et Ω_{43} . Comme à la section 3.2.6, l'ADS utilise la modulation d'amplitude pour construire les références aux fréquences latérales $\Omega_{21} \pm \Omega_{43}$

$$R_{sum(dif)}(t_{21}, t_{32}, t_{43}, mT) = \exp(i(\bar{\omega}_{43}t_{43} \pm \bar{\omega}_{21}t_{21}) - i(\Omega_{43} \pm \Omega_{21})mT). \quad (3.18)$$

Comme il a été discuté au premier chapitre, la réponse du quatrième ordre s'écrit

$$A^{(4)} = Re\{\tilde{A}^{(4)}\} \quad (3.19)$$

$$= Re\{(R_1 + R_4)e^{i(\phi_{43} + \phi_{21})}\} + Re\{(R_2 + R_3)e^{i(\phi_{43} - \phi_{21})}\} \quad (3.20)$$

$$= Re\{(R_1 + R_4)e^{i(\Omega_{43} + \Omega_{21})mT}\} + Re\{(R_2 + R_3)e^{i(\Omega_{43} - \Omega_{21})mT}\} \quad (3.21)$$

$$\propto S_{sum} + S_{dif} \quad , \quad (3.22)$$

où R_1 à R_4 sont définis aux équations 2.60 à 2.63 pour un système ayant plusieurs états excités².

À l'équation 3.22, on a défini les signaux à la somme et à la différence des fréquences S_{sum} et S_{dif} dérivés de la photoluminescence ou du photocourant et qui sont proportionnels aux diagrammes non rephasants et rephasants, respectivement. La détec-

²Pour un système plus complexe, d'autres diagrammes apparaîtront, mais on pourra toujours faire la séparation entre les termes rephasants et non rephasants.

tion synchrone de ces signaux s'exprime comme [20]

$$X_{sum(dif)}(t_{43}, t_{32}, t_{21}) = \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\infty} dt' S_{sum(dif)}(t_{43}, t_{32}, t_{21}, t') \quad (3.23)$$

$$\times \cos((\bar{\omega}_{43}t_{43} \pm \bar{\omega}_{21}t_{21}) - (\Omega_{43} \pm \Omega_{21})t') e^{-t'/\tau_c}$$

$$Y_{sum(dif)}(t_{43}, t_{32}, t_{21}) = \frac{1}{\tau_c} \int_0^{\infty} dt' S_{sum(dif)}(t_{43}, t_{32}, t_{21}, t') \quad (3.24)$$

$$\times \sin((\bar{\omega}_{43}t_{43} \pm \bar{\omega}_{21}t_{21}) - (\Omega_{43} \pm \Omega_{21})t') e^{-t'/\tau_c},$$

où $t' = mT$. On multiplie d'abord le signal à mesurer avec la référence. L'exponentielle décroissante et l'intégration montre l'effet du filtre passe bas, où le signal est moyenné durant un temps τ_c , la constante de temps de l'ADS. Les composantes en phase $X_{sum(dif)}$ et en quadrature $Y_{sum(dif)}$ peuvent être représentées dans le plan complexe,

$$Z_{sum} = X_{sum} + iY_{sum} \propto e^{i(\bar{\omega}_{43}t_{43} + \bar{\omega}_{21}t_{21})} (R_1 + R_4) \quad (3.25)$$

$$Z_{dif} = X_{dif} + iY_{dif} \propto e^{i(\bar{\omega}_{43}t_{43} - \bar{\omega}_{21}t_{21})} (R_2 + R_3). \quad (3.26)$$

Le génie de cette méthode expérimentale est compris dans ces équations. En plus d'avoir un accès direct aux parties réelles et imaginaires des termes rephasants et non rephasants simultanément, on voit que ces termes évoluent à une *fréquence réduite* en fonction des délais temporels.

Pour des mesures interférométriques traditionnelles, la plus grande source de bruit provient des variations expérimentales des délais. Afin de bien échantillonner la phase du signal, il est nécessaire d'avoir une précision correspondant à une fraction de longueur d'onde. En utilisant la combinaison de la modulation acousto-optique et la détection synchrone, une cohérence oscillant à une fréquence élevée $e^{i\omega_{eg}t_{21}}$ sera mesurée à une fréquence beaucoup plus basse $e^{i(\omega_{eg} - \bar{\omega}_{21})t_{21}}$. La précision de t_{21} nécessaire pour bien échantillonner une oscillation complète est alors moins critique, puisqu'une incertitude expérimentale du délai causera une variation de la phase beaucoup plus faible. On pourra choisir les fréquences des monochromateurs $\bar{\omega}_{21}$ et $\bar{\omega}_{43}$ au centre des fréquences

de transition à l'étude, de sorte à minimiser la fréquence d'oscillation et réduire le bruit. Un autre avantage de cette méthode provient de la détection à des fréquences de modulation relativement élevées ($\Omega_{43} \pm \Omega_{21} \sim 3\text{-}20\text{ kHz}$), où le bruit en $1/f$ de l'ADS et les fluctuations mécaniques du montage sont négligeables [20, 53].

Cette méthode peut être généralisée pour mesurer d'autres types de spectre. D'abord, on a vu à la section 2.10 que l'absorption linéaire a une phase $e^{i\phi_{21}} = e^{i\Omega_{21}mT}$. On peut donc l'obtenir simultanément aux signaux non linéaires en utilisant un autre démodulateur à la fréquence Ω_{21} . De même, les signaux à multiples quanta (section 2.15), ayant une phase de forme $e^{i(q\Omega_{21}+p\Omega_{43})mT}$, avec q et p des entiers quelconques, peuvent être, en principe, mesurés. L'ADS peut générer la p ième harmonique d'un signal de référence et l'utiliser pour démoduler le signal voulu. D'ailleurs, une cohérence à n quanta évoluera à une fréquence rapide proche de $n\omega_{eg}$, mais le signal mesuré évoluera à la fréquence réduite $n(\omega_{eg} - \bar{\omega}_{21})$, ce qui conserve les avantages du système expérimental [25].

3.4 Interférogramme dans le domaine temporel

Une fois que l'on peut extraire les termes rephasant et non rephasant en un point dans l'espace des délais inter-impulsions (t_{21}, t_{32}, t_{43}), on peut construire un interférogramme temporel 2D en échantillonnant ces signaux complexes pour différents temps de cohérence t_{21} et t_{43} en gardant le temps de population t_{32} fixe. Les délais varient entre $t_{21} = t_{43} = 0$ et t_{max} par pas Δt . De façon pratique, la mesure sera aussi effectuée pour quelques valeurs négative de délai, de sorte à ne pas manquer le temps zéro si ce dernier varie légèrement dû à des variations des conditions expérimentales. La valeur t_{max} est choisie afin de sonder, au minimum, l'entièreté de la décroissance de la cohérence. La figure 3.6 illustre certains exemples d'interférogrammes 2D rephasants et non rephasants. D'abord, pour un système à deux niveaux, on remarque en 3.6a et 3.6b que les parties réelles des interférogrammes rephasant et non rephasant ont une allure différente, expliquée par la différence de signes lors de l'évolution de la phase. Le déphasage cause la décroissance du signal tandis que l'énergie de la transition est encodée dans la fréquence d'oscillation. L'effet de la fréquence du monochromateur peut être remarqué en compa-

rant avec 3.6c et 3.6d, où $\bar{\omega}_{21}$ et $\bar{\omega}_{43}$ sont choisis plus loin de la fréquence de transition, causant une oscillation plus rapide de la fréquence réduite. La présence de pics hors diagonaux se révèle par l'interférence des différents termes, comme aux figures 3.6e et 3.6f. Enfin, un système comprenant un élargissement inhomogène est représenté en 3.6g et 3.6h. On y voit le phénomène de l'écho de photon dans l'interférogramme rephasant, où la durée de la structure diagonale sur l'axe $t_{21} = t_{43}$ caractérise le temps de déphasage homogène. Le spectre non rephasant ne se rephase justement pas, donc la décroissance rapide du signal est gouvernée par l'élargissement inhomogène (voir section 2.13).

Le choix des valeurs de t_{max} et Δt détermine respectivement la résolution et l'étendue du spectre 2D dans le domaine des fréquences. En effet, la fréquence la plus rapide pouvant être sondée a une période $2\Delta t$, sinon la mesure est sous-échantillonnée et ne permet pas de bien représenter l'amplitude du signal à cette fréquence. Dans le domaine des fréquences, cette limite est nommée la fréquence de Nyquist et correspond à la moitié du taux d'échantillonnage du signal [10]. Puisque l'oscillation d'une cohérence s'effectue à la fréquence réduite $\omega_{eg} - \bar{\omega}_{21}$, la fréquence $\omega_{eg} = \bar{\omega}_{21}$ est la fréquence centrale qui n'oscille pas en t_{21} . Le spectre s'étendra de $\bar{\omega}_{21} - \frac{1}{2\Delta t}$ à $\bar{\omega}_{21} + \frac{1}{2\Delta t}$. Inversement, t_{max} détermine la résolution dans le domaine des fréquences $\Delta\omega = 1/t_{max}$. On voudra donc effectuer la mesure sur les plus longs délais possibles. Toutefois, pour des délais beaucoup plus longs que le temps de cohérence du système, on ne fera qu'accumuler du bruit dans le domaine temporel. Le spectre 2D aura une excellente résolution, mais sera très bruité. Il faut donc équilibrer ces deux paramètres pour optimiser la mesure.

3.5 Traitement des données et transformée de Fourier

Un spectre 2D s'obtient simplement en effectuant une transformée de Fourier des interférogrammes 2D sur les axes t_{21} et t_{43} . Cependant, certaines astuces applicables à toutes les transformées de Fourier discrètes permettent de lisser le signal et d'éliminer certains artefacts de la transformation. Avant tout, il faut retirer les données correspondant aux délais négatifs, acquis simplement pour s'assurer de ne pas manquer le temps zéro où $t_{21} = t_{43} = 0$, qui peut varier légèrement entre les mesures. Pour ce faire, on peut

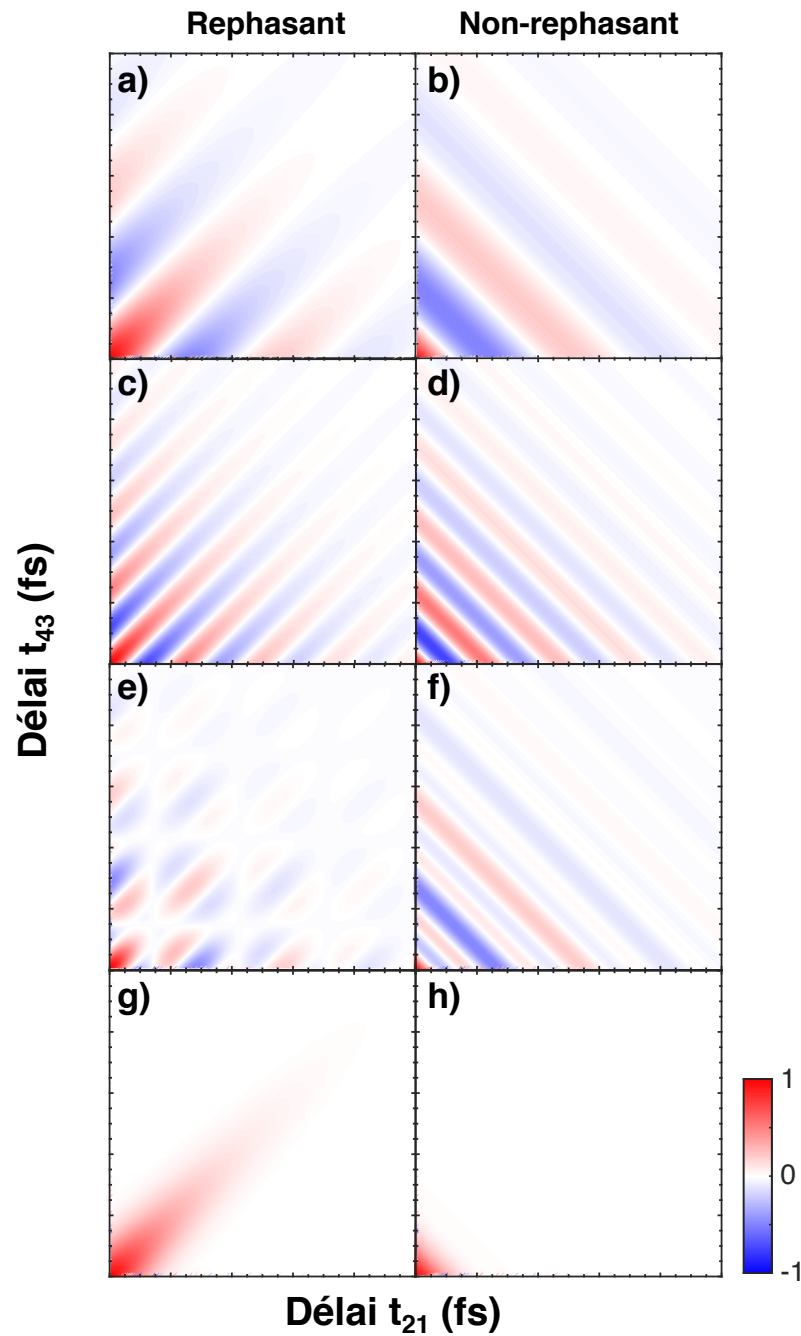


Figure 3.6 : Exemples d'interférogrammes 2D rephasants (à gauche) et non rephasants (à droite). De (a) à (f), on illustre la partie réelle du signal tandis que (g) et (h) représentent le module du signal. (a) et (b) schématisent un système à deux niveaux de fréquence de transition ω_{eg} . (c) et (d) montrent ce même système, avec $\bar{\omega}_{21}$ et $\bar{\omega}_{43}$ choisis plus loin de ω_{eg} , donc l'oscillation est plus rapide. L'interférence constructive et destructive en (e) et (f) est caractéristique d'un spectre 2D comprenant des pics hors diagonaux. (g) et (h) démontrent l'effet de l'élargissement inhomogène, où l'interférogramme rephasant comprend un écho sur la diagonale, tandis que l'interférogramme non rephasant décroît rapidement.

définir le temps zéro comme le point où la norme du signal non linéaire est maximale. Pour la plupart des acquisitions de spectres 2D, on mesure simultanément la réponse linéaire (spectre 1D) provenant de l'interaction avec la première paire d'impulsions, démodulée à la fréquence Ω_{21} , ainsi que la réponse linéaire de la seconde paire d'impulsions détectable en Ω_{43} . Ces signaux étant maximaux respectivement en $t_{21} = 0$ et $t_{43} = 0$, il est judicieux de les utiliser pour définir le temps zéro, puisqu'ils sont intrinsèquement plusieurs ordres de grandeur plus élevés que les signaux non linéaires. On obtient alors une définition non ambiguë du temps zéro, même pour une mesure 2D très bruitée.

L'étape suivante est d'ajuster la phase des signaux complexes. Théoriquement, on sait que la phase est nulle au temps zéro, donc que le signal est entièrement réel. La phase détectée par l'ADS comprend toutefois un terme constant arbitraire qui a pour effet d'entremêler les parties réelle et imaginaire dans les canaux en phase $X_{sum(dif)}$ et en quadrature $Y_{sum(dif)}$. Après l'acquisition, une phase constante est ajoutée au signal afin que $Y_{sum(dif)} = 0$ à $t_{21} = t_{43} = 0$, permettant d'assigner $X_{sum(dif)}$ comme étant la partie réelle et $Y_{sum(dif)}$ la partie imaginaire (équations 3.25 et 3.26).

Par la suite, on allonge artificiellement le signal temporel en ajoutant des zéros à la fin des données (*zero-padding*), ce qui a pour effet d'augmenter le temps maximal sondé t_{max} et donc d'augmenter la résolution spectrale. Lors de la mesure, t_{max} a été choisi afin que l'amplitude du signal non linéaire ait décréu significativement et soit nettement inférieure au niveau de bruit pour $t_{21} = t_{max}$ ou $t_{43} = t_{max}$. On peut alors affirmer que le signal est nul et le compléter avec M zéros sur chaque axe temporel. Pour une acquisition comprenant $N = t_{max}/\Delta t$ points sur chaque axe, on peut montrer que la résolution spectrale est augmentée par un facteur 2 si le nombre de zéros ajoutés est $M = N$ [9, 56]. On prend alors en compte le principe de causalité pour physiquement augmenter la résolution. Pour $M > N$, aucune information supplémentaire ne peut apparaître, mais les données spectrales sont interpolées et ont une allure plus lisse et moins *pixelisée*. Généralement, $M = 200$ a été utilisé pour lisser les spectres.

Cependant, cette procédure peut ajouter des artefacts lors de la transformée de Fourier causés par la discontinuité entre le bruit au temps maximum et les zéros ajoutés (si-

milaires à des *sidelobes*). Pour palier à ce problème, un fenêtrage (*window function*) est utilisé pour s'assurer que les données décroissent de façon continue vers zéro. Sur chaque axe, on a multiplié les données avec une fonction normale généralisée de forme [57]

$$W(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{s}\right)^p\right) \quad (3.27)$$

avec $p = 6$ et l'étendue s , un paramètre ajustable. Comme illustré à la figure 3.7, on obtient une fonction de forme *flat top* permettant de maximiser le signal fenêtré pour $t \lesssim s$ et une transition relativement douce vers zéro à $t \sim s$. Le paramètre s est donc choisi de sorte à ne pas trop atténuer le signal. Dans le cas où le bruit est majoritaire sur une longue plage d'acquisition, on peut vouloir réduire le paramètre s afin d'optimiser la qualité du signal dans le domaine des fréquences, au prix d'une réduction de la résolution. Au contraire, si le signal non linéaire perdure sur une période plus longue que t_{max} , la fonction de fenêtrage élargira artificiellement les pics 2D.

Une fois que toutes ces procédures ont été appliquées, la transformation de Fourier peut être effectuée. Un algorithme de type *fast Fourier transform* 2D est utilisé pour passer à l'espace des fréquences. Dû à la différence de signe lors de l'évolution des spectres rephasants et non rephasants ($e^{-i\omega_{eg}t_{43} \pm i\omega_{eg}t_{21}}$), ces derniers apparaîtront dans différents quadrants dans le plan des fréquences 2D. En fonction de la convention utilisée, on pourra les représenter tels quels ou les transposer dans le quadrant $\omega_{21}, \omega_{43} > 0$, comme c'est le cas pour les données présentées dans cette thèse. Puisque le signal est mesuré à des fréquences réduites $\omega_{eg} - \bar{\omega}_{21}$ et $\omega_{eg} - \bar{\omega}_{43}$, les axes de fréquence doivent être décalés, de sorte à représenter la vraie énergie du système. Les spectres 2D sont donc tracés en fonction des fréquences $\omega_{21} + \bar{\omega}_{21}$ et $\omega_{43} + \bar{\omega}_{43}$.

Enfin, il est important de considérer l'effet du spectre du laser d'excitation lors de l'interprétation des données. Au final, les spectres 2D donnent accès directement à la fonction de réponse non linéaire du système $R_A^{(4)}(\omega_{43}, t_{32}, \omega_{21})$ (équation 2.46), mais avec un poids $\alpha^2(\omega_{21})\alpha^2(\omega_{43})$, soit l'intensité spectrale du laser sur chacun des axes de fréquences [20]. La largeur spectrale du laser définit donc la fenêtre 2D dans l'espace des fréquences où l'on peut mesurer la fonction de réponse, un processus non résonant avec

le laser ne pourra être sondé. De même, deux pics 2D d'amplitude identique pourraient paraître différents si l'intensité d'excitation n'est pas la même. Dans le cas où le laser a une largeur de bande significativement plus grande que celles des transitions étudiés, il sera possible de corriger les spectres 2D en connaissant le profil spectral du laser. Dans le cas contraire, où la largeur de bande du laser est le facteur limitant et que la réponse de l'échantillon est très large spectralement, il sera difficile de corriger les spectres sans les déformer et introduire du bruit. La stratégie adoptée est donc d'illustrer l'absorption linéaire et le spectre du laser en plus des spectres 2D, afin que l'interprétation des données soit la plus juste possible.

3.6 Conclusion

Au court de ce chapitre, on a pu exposer le système expérimental permettant l'acquisition d'un spectre 2D par spectroscopie d'excitation cohérente. La description des différents appareils utilisés a permis l'identification des paramètres clés du système. On a pu détailler la façon dont la modulation acousto-optique et la détection synchrone permettent d'extraire simultanément les parties réelles et imaginaires des spectres rephasant, non rephasant et même linéaires. L'interprétation des interférogrammes 2D dans le domaine temporel donne un avant goût de la réponse de l'échantillon et expose la façon optimale pour échantillonner l'espace des délais inter-impulsions. Pour finir, on a décrit l'algorithme nécessaire pour traiter et représenter les données dans le domaine des fréquences. Tout l'outillage principal de la spectroscopie 2D, tant théorique que pratique, a été présenté. On pourra maintenant l'utiliser pour étudier les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs.

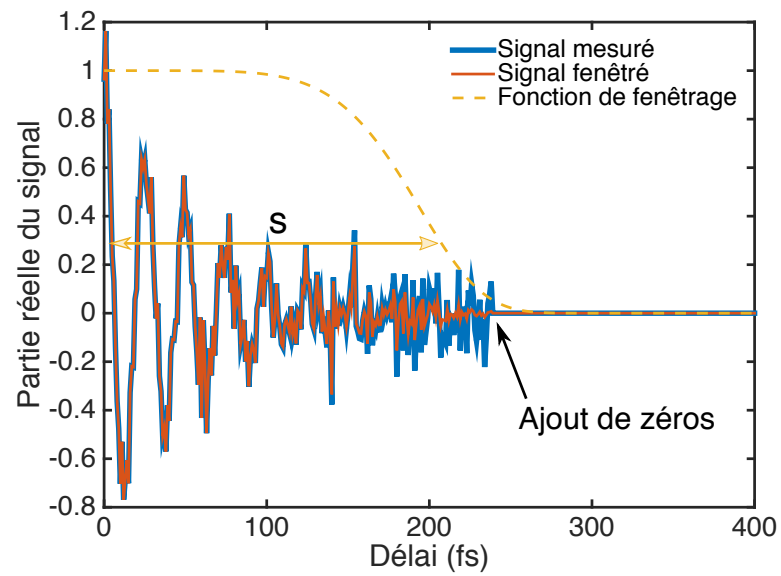


Figure 3.7 : Fenêtrage du signal temporel. Des zéros sont ajoutés à un signal bruité (bleu), ce qui crée une discontinuité dans la mesure. Une fonction de fenêtrage (jaune) d'étendue s est utilisée pour amener les données de façon plus lisse vers zéro (rouge).

CHAPITRE 4

DÉPHASAGE HOMOGENÈNE DE POLYMÈRES SEMI-CONDUCTEURS : SPECTRE 2D D'UN FILM DE P3HT

Pour ce chapitre, on utilise la spectroscopie 2D afin d'étudier la nature des excitations optiques d'un polymère semi-conducteur, le P3HT. On commencera d'abord par introduire les propriétés générales des matériaux organiques et décrire l'absorption et l'émission de molécules uniques par le principe de Franck-Condon. Les concepts d'agrégats H et J permettront ensuite d'expliquer les propriétés d'un ensemble de molécules interagissantes. Le modèle de l'agrégat H faiblement couplé et le modèle HJ, développés par le professeur Frank C. Spano, serviront à décrire quantitativement les spectres d'absorption et d'émission du P3HT. On présentera ensuite les résultats de Thiessen et coll. [58] sur des chaînes uniques de P3HT, qui remettent en question les modèles d'agrégation de Spano. Pour discriminer entre les deux interprétations, nous avons extrait la largeur homogène d'un film mince de P3HT par des mesures de spectroscopie 2D. On interprétera nos résultats via un modèle d'exciton libre qui illustre les liens entre la largeur homogène et la délocalisation intra-chaîne et inter-chaîne de l'exciton. La dépendance en température de la largeur homogène permettra notamment de discuter l'origine du déphasage. Ce chapitre est une adaptation d'un article publié dans *Physical Review B* [59].

4.1 Introduction aux semi-conducteurs organiques et principe de Franck-Condon

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux combinant la flexibilité des composés organiques avec les propriétés électroniques des semi-conducteurs conventionnels. Composés majoritairement d'atomes de carbone et d'hydrogène, leurs propriétés structurales, optiques et électriques peuvent être manipulées par diverses méthodes de synthèse chimique. Il est notamment possible d'ajuster leur longueur d'onde d'émission, de les rendre solubles ou bien d'en faire des films minces flexibles, idéaux pour des applications technologiques [60].

Les semi-conducteurs inorganiques, comme le silicium ou l'arséniure de gallium, ont généralement des bandes interdites correspondant à l'infrarouge proche, ce qui permet l'excitation thermique de charges libres de la bande de valence vers la bande de conduction à température pièce. De plus, la constante diélectrique de ces matériaux est de l'ordre de $\epsilon_r = 8$ à 15 [32], donc une paire électron-trou générée par l'absorption d'un photon sera très efficacement écrantée. À température pièce, les effets excitoniques entre électrons et trous sont négligeables et les porteurs de charge sont totalement libres. Au contraire, les semi-conducteurs organiques ont typiquement des bandes interdites plus élevées, absorbant et émettant dans le visible, et une constante diélectrique plutôt faible, de l'ordre de $\epsilon_r = 3$ à 4. Par conséquent, à température pièce, la concentration intrinsèque de porteurs thermiquement excités est quasi-nulle et l'interaction coulombienne joue un rôle important, où les paires électron-trou générées optiquement forment des excitons fortement liés [60].

En effet, contrairement au cas inorganique, où les excitons ont des rayons beaucoup plus grands que la constante du réseau (type Wannier-Mott), les excitations fondamentales des matériaux organiques prennent la forme d'un exciton de Frenkel, ayant un rayon $< 5 \text{ \AA}$ [61]. Fortement localisé sur une seule molécule, l'exciton de Frenkel est conceptuellement plus près d'une excitation moléculaire que d'une transition bande à bande. Le couplage avec les vibrations du système est donc très important ; le déplacement de la charge suite à une excitation affecte significativement la conformation locale du matériau.

Le point de départ pour l'étude des propriétés optiques des matériaux organiques est la description d'une seule molécule via le principe de Franck-Condon. Pour ce faire, on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet de séparer les parties vibrationnelle et électronique de la fonction d'onde de la molécule en affirmant que les électrons répondent instantanément à un mouvement des noyaux. Cette approximation se justifie par la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [32]. Avec la règle d'or de Fermi, on peut alors exprimer le taux de transition k_{if} entre un état initial

i et final f comme [60]

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \left| \langle \Psi_{el,f} | \hat{\mu} | \Psi_{el,i} \rangle \right|^2 \left| \langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle \right|^2 \left| \langle \Psi_{spin,f} | \Psi_{spin,i} \rangle \right|^2, \quad (4.1)$$

avec ρ la densité d'état finale, $\hat{\mu}$ l'opérateur dipolaire électrique et Ψ_{el} , Ψ_{vib} , Ψ_{spin} correspondant respectivement aux parties électronique, vibrationnelle et au spin de la fonction d'onde totale. Le terme électronique détermine si la transition est permise ou interdite et est communément associé à la force d'oscillateur. Le terme de spin assure que ce dernier est conservé lors de la transition, soit que la transition s'effectue seulement entre deux états triplets ou deux états singulets¹. Enfin, le terme vibrationnel est responsable du profil caractéristique de l'absorption et de l'émission que l'on illustre à la figure 4.1, soit la progression de Franck-Condon. Les courbes foncées représentent le potentiel des états fondamental S_0 et excité S_1 en fonction d'une coordonnée de configuration (mode normal) Q_i . On peut noter que l'état excité est représenté par un oscillateur déplacé, donc que la redistribution de la charge change la position d'équilibre de la coordonnée Q_i par une quantité ΔQ_i , mais n'affecte pas la forme du potentiel. Près du minimum, on peut approximer le potentiel par un oscillateur harmonique. Les états électroniques ont donc une sous-structure vibrationnelle, représentée par les lignes horizontales (0,1,2,3,...), avec une séparation $\hbar\omega_i$ entre chaque niveaux, correspondant à un quanta de vibration du mode considéré. L'absorption s'effectue habituellement à partir du niveau fondamental, le seul occupé à température pièce. Elle est représentée par une flèche verticale, puisque la transition électronique est trop rapide pour que les noyaux puissent se réorganiser au courant de la transition. Enfin, le chevauchement des fonctions d'onde vibrationnelles $\langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle$, que l'on peut graphiquement estimer par la forme des fonctions d'onde de chaque niveau, déterminera le taux de transition. En fonction de ΔQ_i et de la masse réduite M associée au potentiel, on trouve[61]

$$I_{0-m} = \left| \langle \Psi_{vib,m} | \Psi_{vib,0} \rangle \right|^2 = \frac{S^m}{m!} e^{-S} \quad (4.2)$$

¹La présence de couplage spin-orbite permet la transition entre un état triplet et singulet

avec

$$S = \frac{1}{2\hbar} M \omega_i \Delta Q_i^2, \quad (4.3)$$

dans le cas où l'énergie thermique kT est faible par rapport à $\hbar\omega_i$. S est nommé le paramètre de *Huang-Rhys*. Pour la photoluminescence, le système perdra son énergie vibrationnelle par relaxation interne vers l'état vibrationnel 0, puis émettra un photon pour relaxer vers l'état fondamental électronique S_0 . De façon analogue à l'absorption, ce taux de transition dépendra du chevauchement des fonctions d'onde vibrationnelles. Les spectres d'absorption et d'émission s'expriment ainsi comme [60]

$$I_{PL}(\hbar\omega) = (n(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega)^3 \sum_m \frac{S^m}{m!} e^{-S} \cdot F \cdot \delta(\hbar\omega - (\hbar\omega_0 - m\hbar\omega_i)) \quad (4.4)$$

$$I_{Abs}(\hbar\omega) = (n(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega) \sum_m \frac{S^m}{m!} e^{-S} \cdot F \cdot \delta(\hbar\omega - (\hbar\omega_0 + m\hbar\omega_i)), \quad (4.5)$$

ce qui mène à une progression vibronique "symétrique" comme à la figure 4.1c. Le préfacteur, contenant l'indice de réfraction $n(\hbar\omega)$, provient de la densité d'état des photons et s'obtient notamment par les coefficients de Einstein [60]. F est une fonction décrivant la forme spectrale de chaque pic et $\hbar\omega_0$ est l'énergie de la transition 0-0. La fonction F prend normalement la forme d'une gaussienne pour décrire l'élargissement inhomogène des pics. Il est important de noter qu'un seul mode de vibration a été considéré et que le cas général comprendra plusieurs progressions vibroniques associées aux différents modes de vibration couplés à la transition électronique.

4.2 Agrégats J et H

On peut ensuite considérer l'interaction entre plusieurs molécules, en commençant par négliger la structure vibronique. Le cas le plus simple est l'interaction de type dipôle-dipôle entre deux molécules identiques M_1 et M_2 . En supposant que le chevauchement des fonctions d'onde électroniques des molécules est faible, de sorte qu'une approche de type *tight binding* est valide [62], on obtient un dimère dont l'orientation respective des moments dipolaires moléculaires dictera les règles de sélection. La figure 4.2 illustre

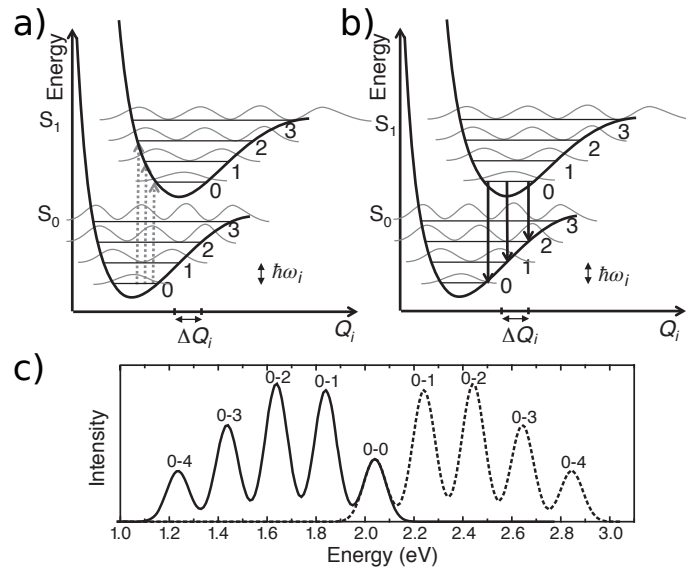


Figure 4.1 : Illustration du principe de Franck-Condon. (a) Absorption et (b) émission pour un oscillateur harmonique déplacé. (c) Spectre d'absorption (trait plein) et d'émission (trait pointillé) caractéristique. Voir le texte pour les détails. Image tirée de [60].

les niveaux d'énergie pour le cas où les moments dipolaires sont côte à côte, soit une agrégation de type H, et le cas où ils sont tête à queue, l'agrégation de type J [63]. D'abord, l'interaction diminue l'énergie des états fondamentaux et excités par rapport aux molécules isolées. Les états excités du dimère forment une combinaison symétrique et antisymétrique des états excités moléculaires et l'interaction brise la dégénérescence de ces niveaux. Pour l'agrégat H, le moment dipolaire total du plus bas niveau d'énergie est nul, donc la transition est interdite et seul le plus haut niveau énergétique absorbera la lumière. Au contraire, pour l'agrégat J, l'absorption a lieu vers le plus bas niveau d'énergie, le moment dipolaire total du plus haut niveau étant nul [61].

En généralisant à un arrangement linéaire de N molécules identiques et en assumant une interaction limitée au premier voisin, on obtient alors une bande excitonique dont l'énergie s'exprime comme

$$E(k) = E_0 + \delta\omega_0 + 2J_0 \cos(ka), \quad (4.6)$$

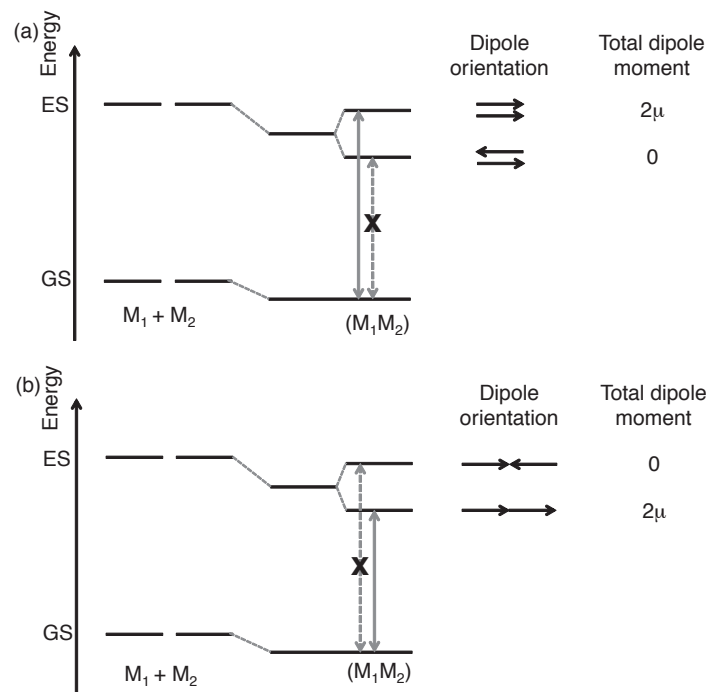


Figure 4.2 : Niveaux énergétiques d'un dimère formé par l'interaction dipôle-dipôle. (a) Agrégat H où les dipôles sont côte à côte. La transition avec le plus bas niveau d'énergie est interdite. (b) Agrégat J avec une arrangement tête à queue des dipôles. La transition avec le plus haut niveau est interdite. Figure tirée de [60]

avec k le vecteur d'onde, a la distance entre les molécules, E_0 l'énergie de transition d'une molécule individuelle et J_0 l'énergie d'interaction. On a $J_0 > 0$ pour un agrégat H et $J_0 < 0$ pour une agrégat J. $\delta\omega_0$ représente l'énergie de cohésion des molécules [61]. La fonction d'onde de l'exciton de Frenkel est délocalisée sur l'ensemble des molécules et les N niveaux excités forment une bande de largeur $W = 4|J_0|$. Ce résultat est similaire aux états de Bloch d'un cristal inorganique. Toutefois, l'exciton de Frenkel est une quasi-particule dont l'électron et le trou se déplacent de façon corrélée, contrairement au cas inorganique où l'électron dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence sont indépendants [60].

Par conservation de la quantité de mouvement, l'absorption s'effectue seulement vers le niveau $k = 0$, puisque la quantité de mouvement du photon est négligeable par rapport à celle de l'exciton. Selon l'équation 4.6, l'absorption d'un agrégat J ($J_0 < 0$) a donc lieu du bas de la bande et subira un décalage vers le rouge par rapport aux molécules individuelles. Au contraire, l'agrégat H ($J_0 > 0$) absorbe du haut de la bande et est décalé vers le bleu. Le terme $\delta\omega_0$, variant pour chaque composé, viendra toutefois brouiller les cartes et n'assure pas une correspondance exacte entre le décalage en énergie et le type d'agrégation.

Les travaux de Spano et coll. [64, 65] permettent ensuite d'inclure la structure vibronique des molécules pour modéliser quantitativement les spectres d'absorption et d'émission des agrégats H et J. La progression de Franck-Condon est alors modifiée par le couplage inter-moléculaire. Dans le cas d'un couplage faible $W = 4|J_0| < \hbar\omega_i$, soit que la largeur de bande des excitons est plus faible que la séparation entre les niveaux vibrationnels, on obtient un diagramme énergétique comme à la figure 4.3. Le premier niveau électronique excité S_1 est séparé en plusieurs niveaux vibroniques ($v=1,2,3,\dots$) qui comprennent chacun une bande excitonique. Pour l'agrégat J, l'absorption s'effectue par le bas de la bande ($k = 0$) de chaque niveau vibronique, puis il y a relaxation interne vers le plus bas niveau de S_1 ($v = 0, k = 0$) avant l'émission. L'addition constructive des moments dipolaires dans le bas de la bande augmente la force d'oscillateur de la transition par rapport aux molécules isolées. L'agrégat H diffère puisque l'absorption s'effectue par le haut de la bande, mais surtout parce que la transition 0-0 est interdite à température

nulle, le moment dipolaire total du plus bas niveau étant nul [60]. La force d'oscillateur augmente graduellement en allant du bas vers le haut de la bande. Le couplage avec les vibrations brise toutefois la symétrie et rend les transition 0–1, 0–2,... permises. La figure 4.4 montre des exemples de spectres d'absorption et d'émission calculés via ce modèle pour une température $T = 0$ et des agrégats sans désordre. Comparativement à l'absorption d'une seule molécule, la forme de la progression vibronique en absorption est légèrement modifiée. L'émission est fortement affectée, avec un pic 0–0 très intense pour l'agrégat J et la disparition de ce pic pour l'agrégat H.

Enfin, ce modèle permet de prendre en compte les effets de la température et, de façon similaire, du désordre statique dans les agrégats. Les résultats de Spano et coll. sont présentés à la figure 4.5 pour l'émission à différentes températures. Pour l'agrégat H, l'émission du pic 0–0 devient non nulle et augmente avec la température grâce à l'activation thermique des niveaux plus énergétiques de la bande, dont l'émission est permise. L'agrégat J a un comportement opposé puisque les niveaux $k \neq 0$ activés thermiquement ont une force d'oscillateur réduite pour le niveau 0–0 [64].

Les concepts d'agrégats H et J couplés faiblement permettront d'expliquer les propriétés optiques du P3HT.

4.3 P3HT : propriétés structurelles et optiques

Le Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) régiorégulier est un polymère semi-conducteur grandement étudié pour ces applications en optoélectronique organique [66] et est considéré comme un matériau modèle pour examiner la relation entre la microstructure et les propriétés électroniques des polymères [67]. La chaîne principale du P3HT est composée de thiophènes (Fig. 4.6a) dont les orbitales p des atomes de carbone forment un système π -conjugué, délocalisant les électrons (et les excitons) le long de la chaîne [60]. Sous certaines conditions, ces orbitales π provoquent un arrangement lamellaire des polymères individuels (Fig. 4.6b), permettant un couplage entre les différents plans et une délocalisation de l'exciton sur plusieurs chaînes. Le transport des excitons sur le troisième axe, soit le long des chaînes latérales, est essentiellement nul, les chaînes latérales

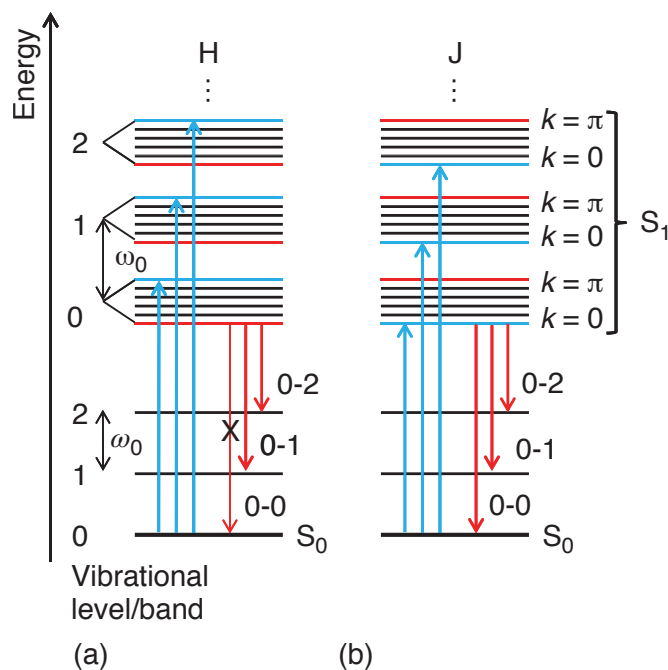


Figure 4.3 : Niveaux énergétiques pour (a) un agrégat H et (b) un agrégat J dans le régime de couplage faible. Les niveaux $k = 0$ sont indiqués en bleu et les niveaux $k = \pi$, correspondant à la frontière de la zone de Brillouin, en rouge. Figure tirée de [60] et inspirée de [64].

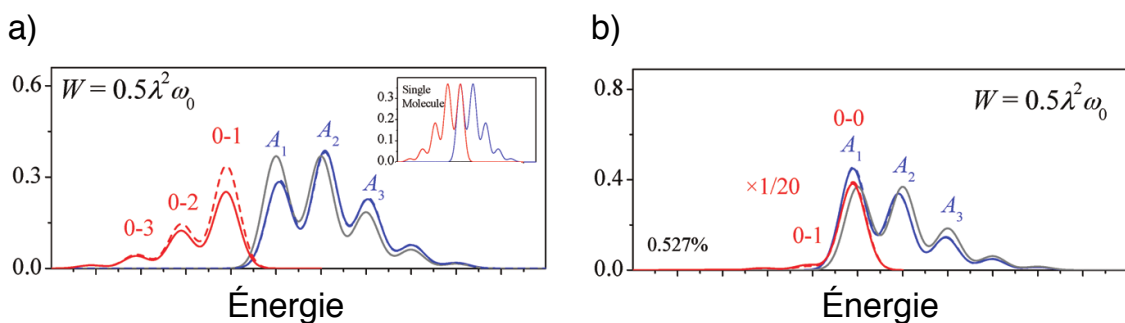


Figure 4.4 : Spectres d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) calculés avec le modèle de couplage faible pour (a) un agrégat H et (b) un agrégat J ayant $N=20$ molécules. La force du couplage correspond à $W = 0.5\hbar\omega_i$ et on a $S = 1$, $\hbar\omega_i = 0.17$ eV . Le spectre gris correspond à l'absorption d'une molécule isolée. Figure tirée de [64].

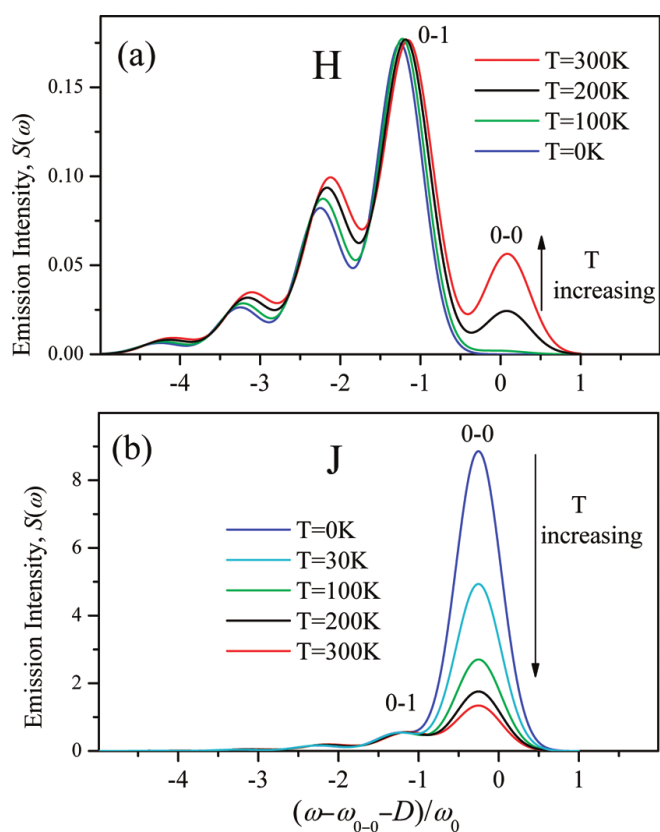


Figure 4.5 : Spectres d'émission calculés pour (a) un agrégat H et (b) un agrégat J à différentes températures. Les paramètres utilisés sont $W = \hbar\omega_i$, $S = 1$, $\hbar\omega_i = 0.17$ eV et $N = 20$. Figure tirée de [64].

agissant comme isolant. Les excitons peuvent donc évoluer en deux dimensions via le couplage intra-chaine et inter-chaine [68].

En fonction de la masse molaire moyenne (M_w) du polymère et du procédé de déposition, un film mince de P3HT aura une microstructure variable, ce qui sera directement reflété sur la forme spectrale de l'absorption et de l'émission. En règle générale, des chaînes relativement courtes (M_w faible) produiront un arrangement polycristallin (Fig. 4.6c) tandis que des chaînes longues causent une microstructure semicristalline (Fig. 4.6d), où les domaines lamélares ordonnés sont reliés entre eux par une matrice amorphe [69]. La figure 4.7 illustre la photoluminescence et l'absorption d'un film mince de P3HT pour les cas d'une masse moléculaire faible et élevée. La progression vibronique, associée à un mode de vibration carbone-carbone à $\hbar\omega_i = 180$ meV, est visiblement modifiée sous l'effet du changement de la microstructure. Le ratio des pics 0–0 et 0–1 est notamment différent.

La plupart des propriétés photophysiques du P3HT peuvent être comprises par le modèle de l'agrégat H faiblement couplé développé par Spano [70]. En considérant la délocalisation de l'exciton de Frenkel entre les chaînes et le désordre, mais en négligeant le couplage intra-chaine, on peut modéliser le P3HT cristallin avec un modèle 1D, où chaque chaîne agit comme un chromophore de l'agrégat H. En supposant un paramètre de Huang-Rhys $S = 1$ [71], le modèle permet d'obtenir le ratio des pics 0–0 et 0–1 en absorption [70]

$$\frac{A_{0-0}}{A_{0-1}} \approx \left(\frac{1 - 0.24W/\hbar\omega_i}{1 + 0.073W/\hbar\omega_i} \right)^2, \quad (4.7)$$

où $W = 4J_{inter}$ est la largeur de bande de l'exciton, dont l'origine est le couplage coulombien J_{inter} entre chaînes voisines. L'accord avec les résultats expérimentaux en photoluminescence (PL) et en absorption est excellent et permet notamment d'imiter la dépendance en température (Fig. 4.8) [72]. Puisque l'agrégat H est désordonné, la transition 0–0 en PL est partiellement permise à basse température. En augmentant la température, des niveaux plus élevés de la bande $v = 0$ sont peuplés thermiquement, ce qui augmente l'émission en 0–0, comme expliqué à la section 4.2.

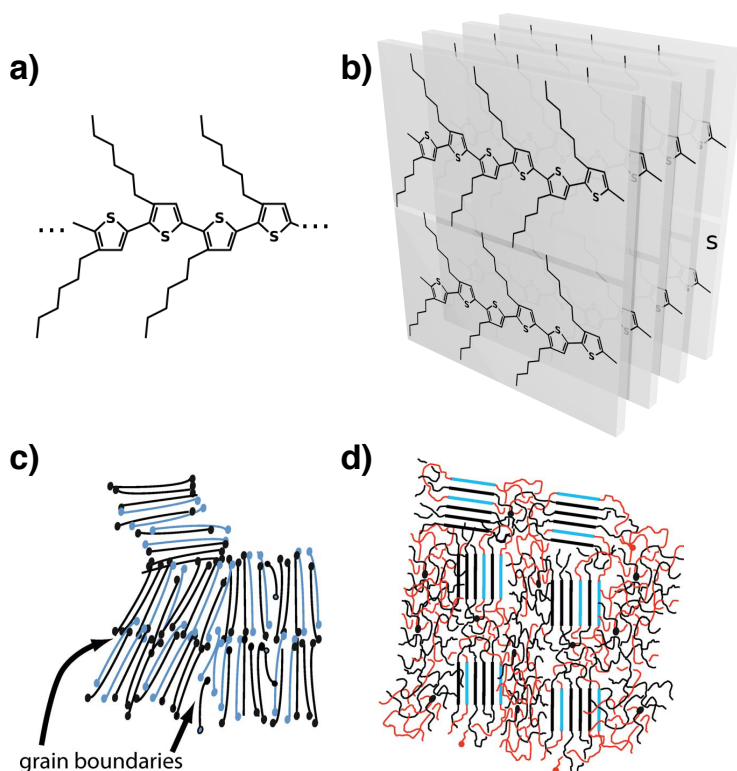


Figure 4.6 : (a) Structure chimique du Poly(3-hexylthiophene). (b) Arrangement lamellaire permettant un couplage inter-chaîne. (c) Microstructure polycristalline typique d'un film de P3HT avec une faible masse moléculaire. (d) Microstructure semicristalline associée à une masse moléculaire élevée. Figures tirées de [69] et [73].

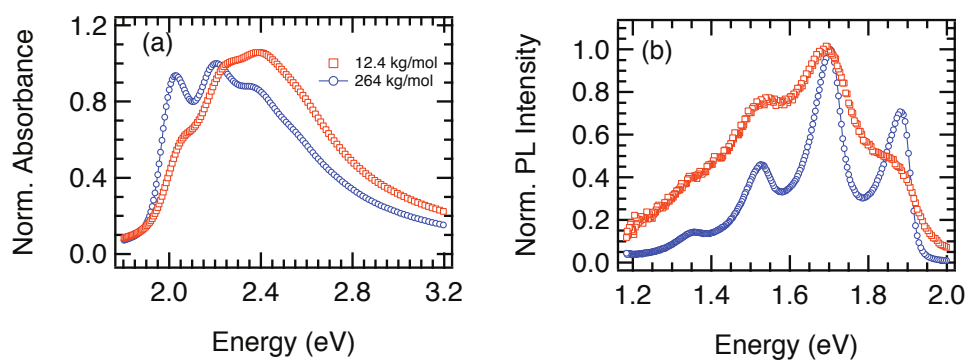


Figure 4.7 : Absorption et photoluminescence d'un film mince de P3HT avec une faible masse moléculaire (12,4 kg/mol, en rouge) et une masse moléculaire élevée (264 kg/mol, en bleu). (a) Absorption normalisée à température pièce et (b) photoluminescence normalisée à basse température. Figure tirée de [67].

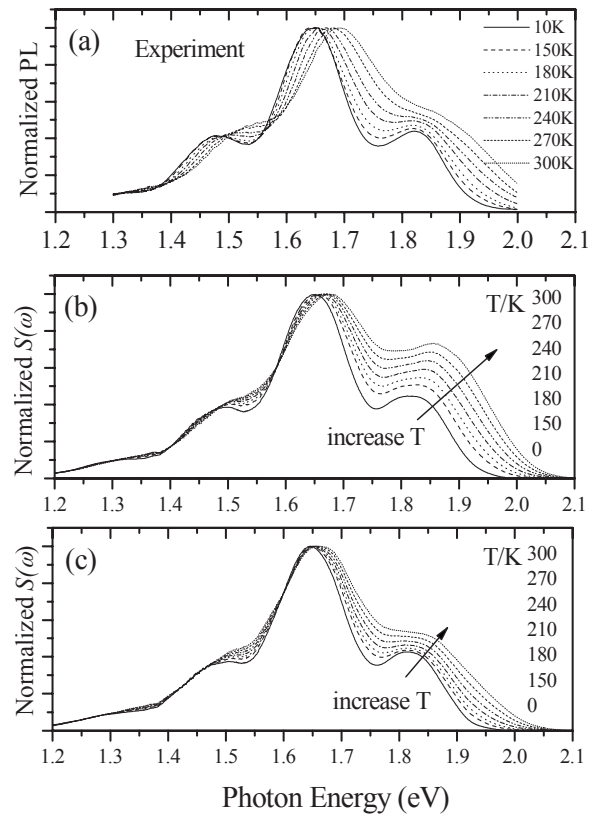


Figure 4.8 : (a) Mesure de la PL normalisée à différentes températures. (b) et (c) simulation du spectre de PL avec différents paramètres. Tiré de [72]

4.4 Modèle HJ

Le modèle de l'agrégat H permet de décrire une majorité des propriétés optiques des films de P3HT. On y néglige le transport des excitons le long des chaînes, justifié par la présence de désordre intra-chaîne qui localise les excitons. Le mécanisme dominant est alors le couplage inter-chaînes. Certaines méthodes de déposition permettent toutefois d'obtenir des chaînes beaucoup moins désordonnées et la délocalisation le long de la chaîne devient un mécanisme dominant. La réponse spectrale est alors celle d'un agrégat de type J [74].

Pour mieux décrire ce phénomène, Yamagata et coll. [75] ont développé le modèle HJ, une généralisation du modèle de l'agrégat H faiblement couplé, qui traite à la fois les interactions inter-chaînes de type H et les interactions intra-chaînes de type J. Ces dernières n'ont pas comme origine le couplage coulombien (dipôle-dipôle), comme c'est le cas pour les modèles classiques d'agrégat H et J. C'est plutôt la délocalisation de l'électron et du trou sur des monomères distincts qui résulte en un couplage au plus proche voisin $J_{intra} < 0$. Le couplage s'effectue via un lien chimique, mais la physique du modèle de l'agrégat J est la même [76, 77].

Le modèle HJ met en évidence la compétition entre le couplage intra et inter-chaînes, ce qui permet d'extraire certaines propriétés structurelles des films de P3HT en analysant les spectres expérimentaux d'émission et d'absorption [67]. En effet, le modèle montre que les films fabriqués avec des polymères ayant une haute masse moléculaire (M_w) ont un plus grand couplage intra-chaîne que ceux avec une masse moléculaire plus faible. Le système est donc plus semblable à un agrégat J pour M_w élevé, ce qui est associé à une configuration très planaire des monomères. Pour M_w faible, le film est plus proche d'un agrégat H, ce qui laisse croire à un désordre torsionnel plus important [67], où le couplage inter-chaînes prend le dessus. Dans les deux cas, l'exciton est délocalisé en deux dimensions, le long de la chaîne et entre quelques chaînes, mais M_w faible mène à une délocalisation plus symétrique sur les deux axes, tandis que le cas M_w élevé correspond à un étalement de la fonction d'onde majoritairement le long de la chaîne.

4.5 Photoluminescence de chaînes uniques

Les modèles d'agrégats semblent bien décrire les propriétés photophysiques des films de P3HT. Des mesures de photoluminescence sur des chaînes uniques de P3HT obtenues par Thiessen et coll. [58] mènent toutefois à une conclusion drastiquement différente. Leurs principaux résultats sont illustrés à la figure 4.9. 115 spectres de PL de chaînes isolées, déposées sur un substrat de silicium et refroidies à 4 K, ont été compilés (Figures 4.9a-d). Ces spectres sont tous similaires, notamment avec un pic 0–0 beaucoup plus étroit que pour le P3HT volumique, mais la position énergétique du pic 0–0 a une large distribution, variant de 1.8 à 2.5 eV. Selon Thiessen et coll. , puisque l'intensité de chaque spectre est comparable, chaque chaîne individuelle possède un chromophore (monomère ou ensemble de monomères) similaire qui absorbe la lumière. Par transfert d'énergie le long de la chaîne, l'excitation se déplace vers un chromophore de plus basse énergie qui émet la PL. La large distribution inhomogène en émission est donc associée à un désordre conformationnel des chaînes. Thiessen et coll. en concluent que le spectre d'un film de P3HT provient de l'émission de chaînes individuelles et non d'une agrégation des chaînes. Les figures 4.9e-f illustrent le mécanisme proposé. En solution, les chaînes sont allongées et chaque chromophore émet indépendamment. Déposée en un film mince, la chaîne est repliée sur elle-même et un transfert d'énergie peut s'effectuer plus efficacement vers le chromophore ayant une plus basse énergie, expliquant le décalage vers le rouge de l'émission du film par rapport à la PL en solution. La grande variabilité du désordre énergétique permettrait de reconstruire le spectre d'ensemble volumique du P3HT, sans faire appel au concept d'agrégat.

4.6 Spectres 2D du P3HT

Les résultats sur des chaînes isolées remettent en question la validité des modèles d'agrégats HJ et H. Pour distinguer laquelle des deux visions est valide, nous avons utilisé la spectroscopie 2D afin d'extraire la largeur homogène d'un film mince de P3HT à basse température [59]. Si l'émission provient de chaînes isolées, la largeur homogène en absorption devrait être similaire à celle observée en émission par Thiessen et coll. ,

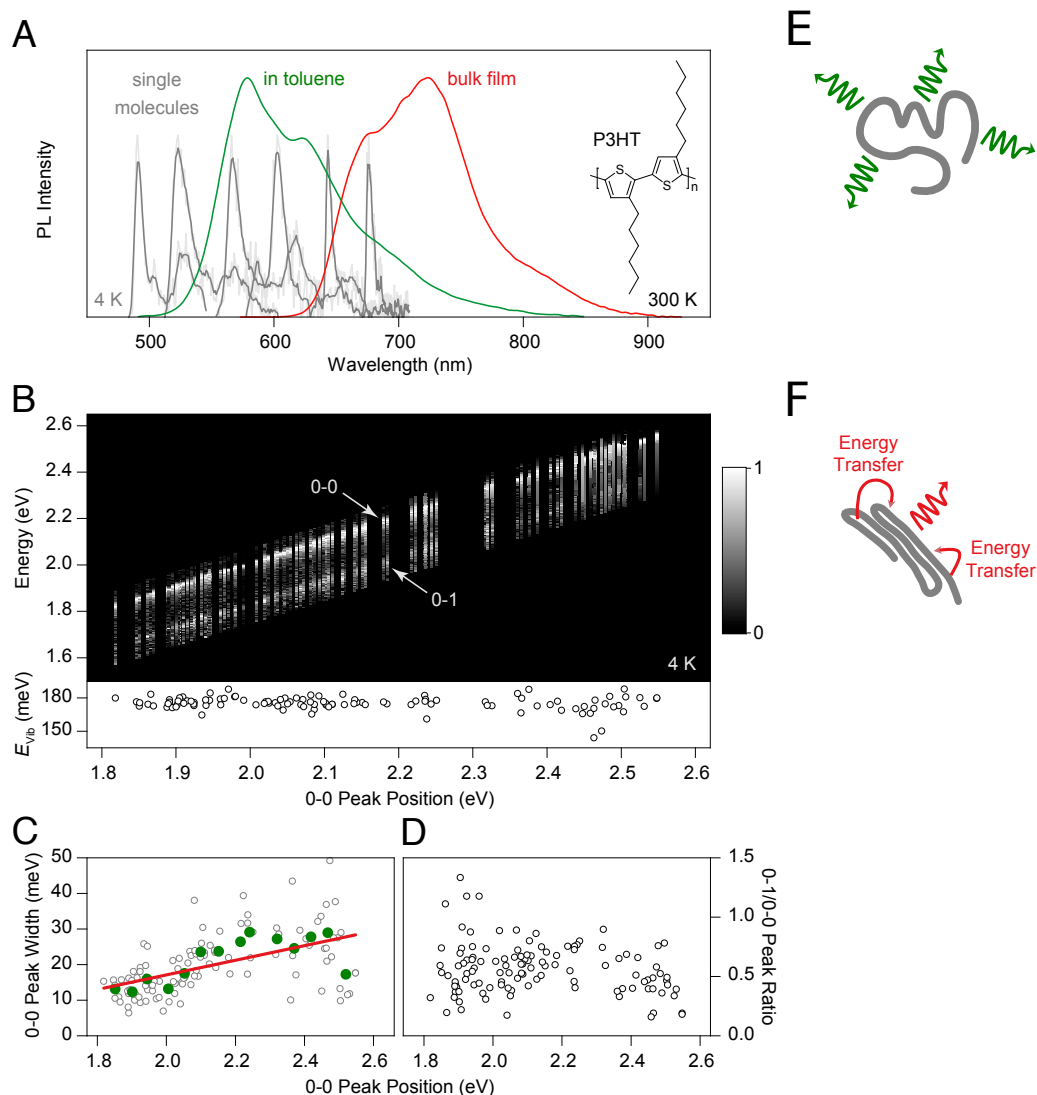


Figure 4.9 : a) Exemples de spectres de PL pour des chaînes isolées à 4 K (gris). Les spectres d'ensemble à température pièce pour du P3HT dans une solution de toluène (vert) et pour un film (rouge) sont illustrés. (b) Spectres de PL normalisés pour 115 chaînes individuelles. Les transitions 0-0 et 0-1 sont visibles pour toute la gamme d'énergie. (c) La largeur du pic 0-0 passe de ~ 10 à ~ 30 meV en fonction de l'énergie de transition. Les points verts sont une moyenne sur 8 molécules et la ligne rouge est un guide pour l'oeil. (d) L'intensité de la PL ne dépend pas de l'énergie de transition. (e) Pour une chaîne dans un bon solvant (comme le toluène), chaque chromophore émet indépendamment. (f) Mécanisme proposé par Thiessen et coll. pour expliquer la grande variation de l'énergie de transition et le décalage vers le rouge. Dans les films, les chaînes sont repliées et l'excitation peut relaxer efficacement par transfert d'énergie vers un chromophore de plus basse énergie. Figures tirées de [58].

soit une pleine largeur à mi-hauteur $2\Gamma = 10 - 30$ meV. Au contraire, un couplage qui délocalise l'exciton sur plusieurs chaînes mène à une largeur homogène plus grande que pour les chaînes individuelles, puisque les fluctuations du couplage inter-chaînes sont une source additionnelle de déphasage homogène. Un modèle simple d'exciton libre permettra de discuter plus en détails cette interprétation à la section 4.8.

Pour cette étude, du P3HT régiorégulier avec une masse moléculaire moyenne en poids de $M_w = 113$ kg/mol a été synthétisé par J. de Mello et J. Bannock au Imperial College London. Un film mince a été déposé par *wire-bar coating* à partir d'une solution de chloroforme par Matthew Dyson, Natalie Stingelin et Paul N. Stavrinou, aussi au Imperial College London. Ce régime de masse moléculaire résulte en une microstructure semi-cristalline [69]. La figure 4.10 montre un spectre d'absorption à basse température pour un film synthétisé de cette façon. Selon le modèle de l'agrégat H faiblement couplé, le ratio d'intensité des pics 0-0 et 0-1 révèle la force du couplage inter-chaînes (équation 4.7). On extrait alors une largeur de bande de l'exciton $W = 63 \pm 5$ meV, en accord avec les valeurs rapportées par Paquin et coll. [67] pour un film ayant un procédé de déposition et une masse moléculaire similaires.

La PL intégrée spectralement de 1,2 à 1,9 eV a servi de signal d'excitation pour l'acquisition des spectres 2D. La figure 4.11 illustre le montage de collection. Le film mince de P3HT est refroidi à 8 K dans un cryostat à doigt froid (Attocube attodDRY 700). L'excitation et la collection s'effectuent par la même lentille dans une géométrie en *réflexion*. Un miroir dichroïque à 1,9 eV permet de séparer la PL de la diffusion du laser d'excitation, puis la PL est détectée par une APD (Hamamatsu C12703-01) connectée à l'ADS. La fluence totale des quatre impulsions était de $4,2 \mu\text{J}/\text{cm}^{-2}$.

La figure 4.12 montre une mesure 2D représentative pour une temps de population $t_{32} = 50$ fs. Le spectre de corrélation total provient de la somme des spectres rephasant et non rephasant, tandis que le spectre *purement absorptif* est défini comme la partie réelle du spectre de corrélation total (Fig. 4.12f). La largeur spectrale de l'absorption étant plus grande que la largeur de bande du laser d'excitation, l'étendue des pics 2D est ici limitée par le laser. On peut tout de même distinguer une différence importante entre les spectres rephasants et non rephasants. Le pic allongé sur la diagonale du spectre

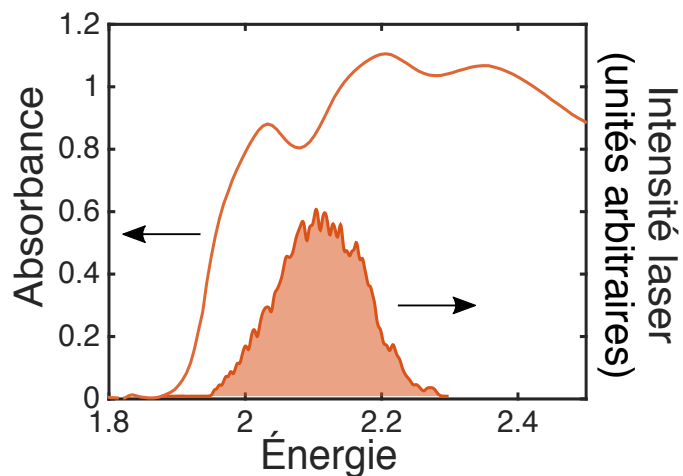


Figure 4.10 : Absorption à $T = 10\text{ K}$ d'un film de P3HT avec $M_w = 113\text{ kg/mol}$. Un spectre caractéristique du laser utilisé pour la spectroscopie 2D est représenté.

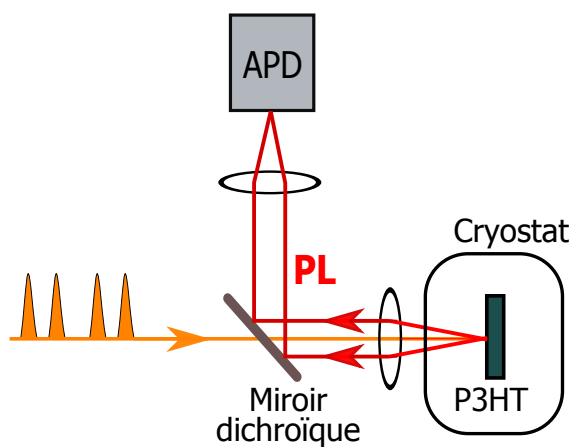


Figure 4.11 : Schéma de collection de la PL pour les mesures 2D du P3HT. Le film est refroidi par un cryostat à doigt froid. Un miroir dichroïque permet d'isoler la PL de la diffusion du laser. L'APD fournit le signal d'excitation directement à l'ADS.

rephasant est caractéristique d'une distribution inhomogène des fréquences de transition. Comme attendu, une coupe anti-diagonale permettra d'extraire la largeur homogène, qui est visiblement plus faible que la largeur inhomogène. Le spectre non rephasant montre un plus grand couplage hors-diagonal entre les pics 0–0 ($\sim 2,02$ eV) et 0–1 ($\sim 2,20$ eV), mais la forme des pics est difficilement distinguable à cause de la largeur de bande limitée de l'excitation.

Ces données sont consistantes avec des études précédentes sur des films de P3HT [15, 16] et des agrégats de P3HT suspendus en solution [78]. Ces études ne présentent toutefois que le spectre purement absorptif, puisqu'elles se focalisent sur les battements quantiques dans le temps de population. Song et coll. [15] attribuent d'ailleurs ces oscillations à un couplage cohérent avec les vibrations du système à 180 meV tandis que DeSio et coll. [16] affirment plutôt qu'il y a génération cohérente d'une paire de polarons. Toutes ces mesures ont été effectuées dans une configuration de type mélange à quatre ondes. Dans notre cas, une variation du temps de population ne montre pas d'oscillations ou d'évolution spectrale marquée (figure 4.13). La densité de puissance d'excitation est toutefois ~ 10 fois plus faible que pour les expériences en mélange à quatre ondes et peut donc décrire un régime photophysique différent, plus près de la réponse linéaire du P3HT. La spectroscopie d'excitation ne sondant que les processus menant ultimement à l'émission de PL, l'absence de battements quantiques dans nos mesures suggère aussi que les espèces responsables de ces battements relaxent de façon non-radiative vers l'état fondamental.

On peut noter que la résolution spectrale de nos mesures est de ~ 20 meV, correspondant à un échantillonnage des temps de cohérence sur 100 fs. Pour la suite, nous avons choisi d'étudier le spectre 2D à $t_{32} = 50$ fs pour éviter tous effets indésirables causés par le chevauchement temporel des impulsions. La figure 4.13 montre que ce spectre est équivalent à celui à $t_{32} = 0$ fs, normalement utilisé pour l'analyse de la largeur homogène [9, 36].

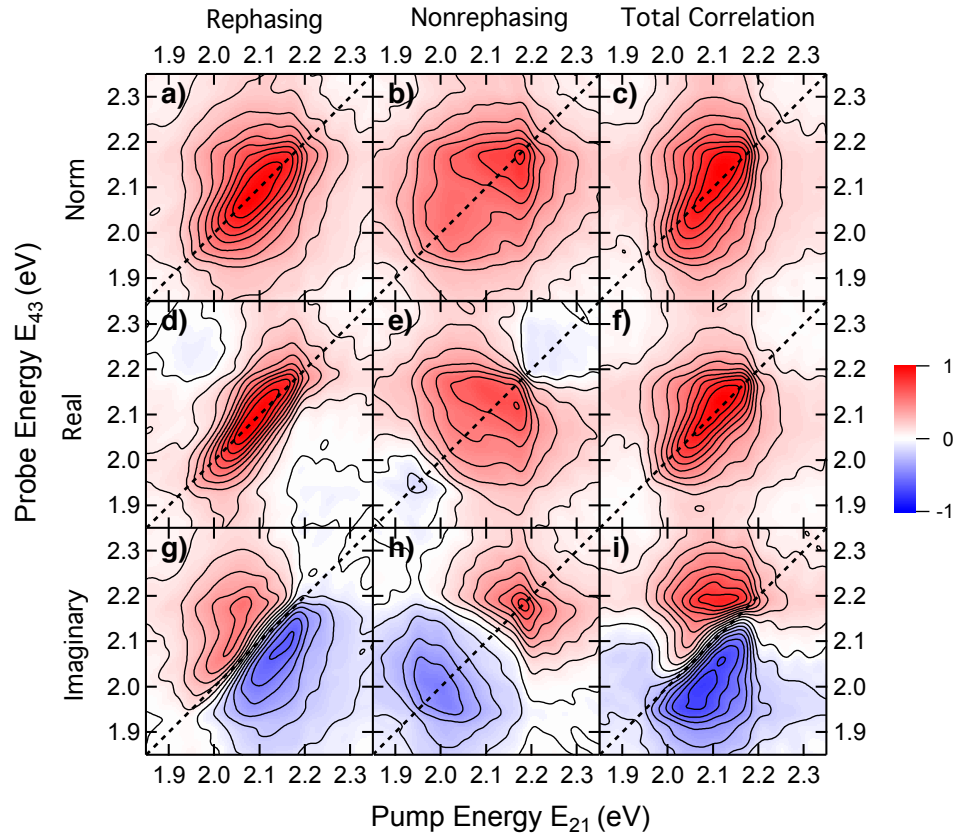


Figure 4.12 : Spectres 2D du film de P3HT à 8 K avec $t_{32} = 50$ fs. Le module, la partie réelle et la partie imaginaire sont représentés pour les spectres rephasants, non rephasants et totaux. (f) est défini comme étant le spectre *purement absorptif* et (a) est communément appelé le spectre *d'écho de photon*. Le pic allongé le long de la diagonale du spectre rephasant est caractéristique d'un élargissement inhomogène.

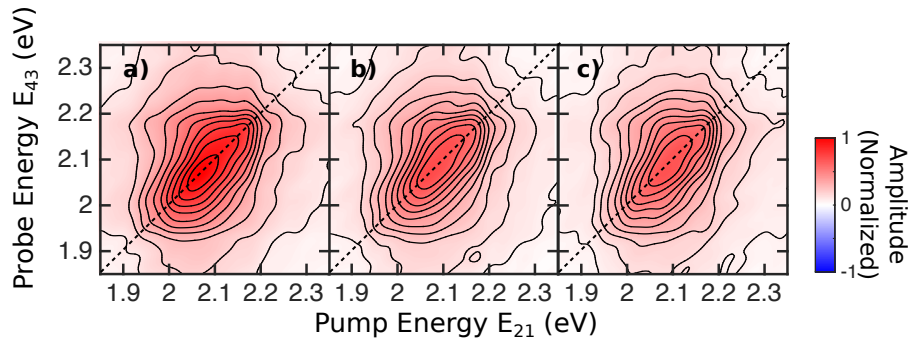


Figure 4.13 : Module du spectre rephasant pour une temps de population (a) $t_{32} = 0$ fs, (b) $t_{32} = 50$ fs et (c) $t_{32} = 1$ ps. La forme spectrale n'évolue essentiellement pas.

4.7 Modélisation et extraction de la largeur homogène

De façon générale, la largeur anti-diagonale du spectre rephasant nous informe sur l'amplitude du déphasage homogène. Comme il a été démontré par Siemens et coll. [28] et discuté à la section 2.13, il faut aussi prendre en compte le déphasage inhomogène afin d'extraire une valeur quantitative de l'élargissement homogène. Ici, la largeur inhomogène, correspondant à la largeur du pic 2D le long de la diagonale, est limitée par la bande spectrale du laser d'excitation et la présence de pics hors-diagonaux complique l'analyse de Siemens et coll. . Les spectres 2D ont donc été simulés numériquement en utilisant un modèle à trois niveaux ; l'état fondamental et les transitions 0–0 et 0–1 en absorption. Les autres transitions vibroniques, non résonantes avec l'excitation, ont été ignorées. L'énergie des transitions et leur amplitude relative ont été extraites des mesures d'absorption à basse température. Les expressions 2.60 à 2.64 permettent de modéliser le spectre 2D. Un taux de déphasage homogène Γ a été ajouté de façon phénoménologique durant les temps de cohérence t_{21} et t_{43} . L'élargissement inhomogène a été inclus en effectuant une moyenne d'ensemble sur 5000 configurations énergétiques différentes, en utilisant une distribution normale des fréquences de transition (autour de la fréquence moyenne) avec une pleine largeur à mi-hauteur σ . Nous avons considéré que les fluctuations des transitions 0–0 et 0–1 sont totalement corrélées, donc que la différence d'énergie entre ces deux niveaux est fixée à $\hbar\omega_i = 180$ meV. Ainsi, pour une configuration quelconque, on aura

$$\omega_{0-0} = \bar{\omega}_{0-0} + \delta\omega \quad (4.8)$$

$$\omega_{0-1} = \bar{\omega}_{0-1} + \delta\omega = \bar{\omega}_{0-0} + \omega_i + \delta\omega, \quad (4.9)$$

où $\bar{\omega}_{0-0}$ et $\bar{\omega}_{0-1}$ sont les fréquences moyennes et $\delta\omega$ la variation de fréquence causée par le désordre. Dans les faits, le désordre statique pourrait aussi modifier l'énergie de la vibration à $\hbar\omega_i = 180$ meV et donc faire varier la différence d'énergie entre les répliques vibroniques. Cet effet est toutefois relativement faible et sera négligé afin de limiter le nombre de paramètres libres du modèle. En faisant cette approximation, on tend à

surestimer légèrement l'amplitude des pics hors-diagonaux, mais on pourra quand même simuler correctement la largeur homogène des pics 2D.

Enfin, la forme spectrale du laser d'excitation est incluse dans les simulations. La figure 4.14 démontre qu'il est essentiel de tenir compte du spectre du laser pour une bonne comparaison de la simulation avec les résultats expérimentaux.

Deux modélisations sont présentées à la figure 4.15. Celle du haut utilise $2\Gamma = 30$ meV, soit la limite supérieure de la largeur homogène mesurée sur des chaînes uniques, tandis que celle du bas emploie un déphasage plus grand $2\Gamma = 90$ meV. On y voit comme prévu une augmentation de la largeur anti-diagonale lorsque Γ augmente. La valeur $2\Gamma = 90$ meV, combinée à un déphasage inhomogène de l'ordre de $\sigma = 120 - 140$ meV, reproduit de façon optimale les données expérimentales². Cet élargissement inhomogène est consistant avec les mesures d'absorption et avec le désordre normalement utilisé dans les simulations d'agrégats [67]. La figure 4.16 montre une coupe anti-diagonale du spectre rephasant passant par le point $E_{21} = E_{43} = 2.10$ eV (coupe illustrée par la ligne pointillée bleue). On compare cette coupe des résultats expérimentaux avec celle de la simulation optimisée. La largeur du pic central et l'amplitude des pics hors-diagonaux est bien reproduite par la simulation. La largeur homogène des films de P3HT est donc estimée à $2\Gamma = 90 \pm 10$ meV, soit significativement plus grande que celle des chaînes individuelles (10 à 25 meV dans la gamme spectrale considérée ici). Le temps de déphasage T_2 est donc de 15 ± 2 fs dans les films et plutôt de $\sim 50 - 130$ fs pour les chaînes uniques, suggérant qu'un couplage supplémentaire dans les films ajoute un mécanisme de déphasage.

4.8 Modèle simple : exciton libre en 2D

Le taux de déphasage plus grand dans les films s'explique en supposant un couplage inter-chaîne. Un modèle d'exciton libre en 2D [37], appliqué au cas du P3HT par le professeur Eric Bittner de l'Université de Houston, permet de décrire l'essentiel du

²Ces valeurs minimisent la déviation quadratique moyenne entre l'expérience et la simulation lorsque l'on compare les coupes anti-diagonales à différentes énergies. La simulation reproduit bien l'allure des spectres 2D mesurés.

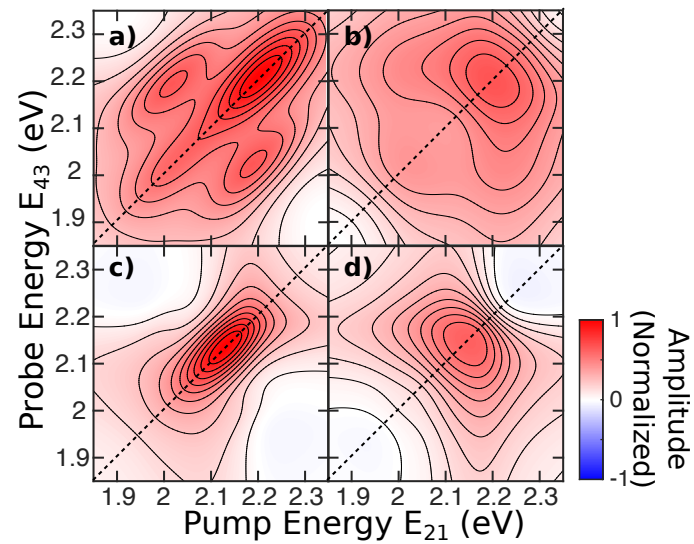


Figure 4.14 : Effet du spectre du laser d'excitation sur la modélisation des spectres 2D. Les équations 2.60 à 2.64 sont utilisées, auxquelles ont ajouté un élargissement homogène et inhomogène (voir le texte). (a) et (b) montrent respectivement les spectres rephasant et non rephasant sans prendre en compte le laser ($\alpha(\omega_{eg}) = 1$). (c) et (d) correspondent aux mêmes spectres lorsque la forme spectrale du laser $\alpha(\omega)$ est incluse dans les calculs. Puisque la fonction de réponse du P3HT est plus large spectralement que le laser, ce dernier affecte fortement l'allure des spectres.

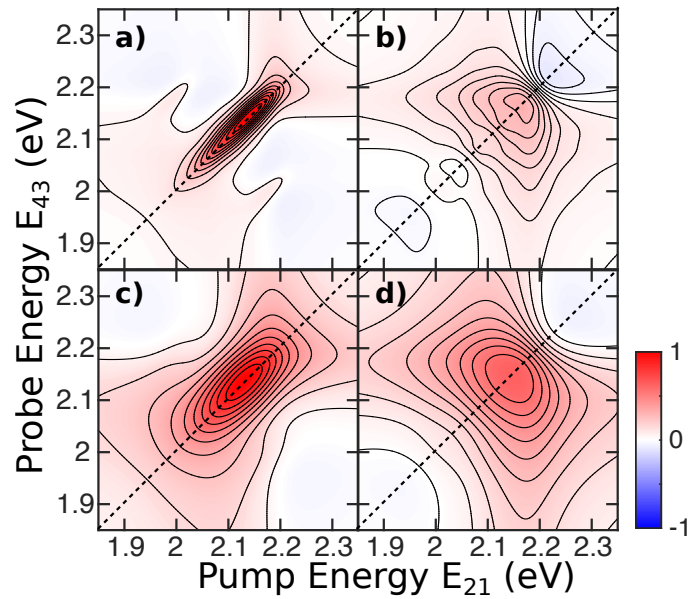


Figure 4.15 : Modélisation de spectres 2D du P3HT. La partie réelle des spectres (a) rephasant et (b) non rephasant sont illustrés pour la première simulation, utilisant $2\Gamma = 30$ meV et $\sigma = 130$ meV. (c) et (d) sont les spectres correspondants pour la seconde simulation, où $2\Gamma = 90$ meV et $\sigma = 130$ meV.

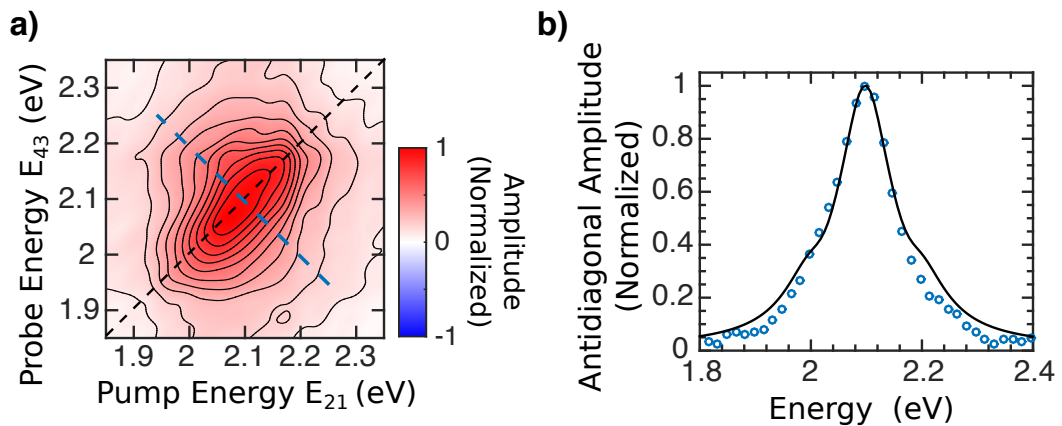


Figure 4.16 : (a) Mesure expérimentale du spectre d'écho de photon, soit le module du spectre rephasant (Fig. 4.12f). La ligne pointillée représente la coupe anti-diagonale à $E_{21} = E_{43} = 2.10$ eV illustrée en (b) par les points bleus. Cette même coupe pour la simulation $2\Gamma = 90$ meV et $\sigma = 130$ meV est représentée par la courbe noire.

problème.

Le modèle utilise un hamiltonien de Frenkel avec un couplage au premier voisin et suppose un réseau de L_x par L_y monomères représentant respectivement l'extension de la fonction d'onde de l'exciton le long d'une chaîne et entre les chaînes (voir figure 4.17). Cette extension est limitée par le désordre statique et les effets de température (désordre dynamique) [67].

L'énergie de transition pour une interaction au premier voisin s'écrit comme [37]

$$E(k_x, k_y) = E_o - 4t \cos \left[\frac{\pi k_x}{L_x + 1} \right] + 4J \cos \left[\frac{\pi k_y}{L_y + 1} \right], \quad (4.10)$$

avec E_0 l'énergie d'un seul monomère. t et J sont les intégrales de couplage intra et inter-chaînes définies positives. Le nombre quantique k_x (k_y) est un entier compris entre 1 et L_x (L_y) et l'état de plus basse énergie correspond à $|k_x, k_y\rangle = |1, L_y\rangle$ (voir discussion à la section 4.2)

Puisque l'on s'intéresse aux fluctuations de l'énergie, on peut écrire $E = \bar{E} + \delta E$, soit séparer l'énergie moyenne et les fluctuations, en posant $k_x = \bar{k}_x + \delta k_x$ et $k_y = \bar{k}_y + \delta k_y$. Un développement autour du minimum de bande donne

$$E(k_x, k_y) = \bar{E}(\bar{k}_x, \bar{k}_y) + 4 \left\{ t \left[\frac{\pi}{L_x + 1} \right]^2 \bar{k}_x \delta k_x + J \left[\frac{\pi}{L_y + 1} \right]^2 (\bar{k}_y - L_y - 1) \delta k_y \right\} + \dots \quad (4.11)$$

En se limitant à l'état de plus basse énergie,

$$\delta E \approx 4 \left\{ t \left[\frac{\pi}{L_x + 1} \right]^2 \delta k_x - J \left[\frac{\pi}{L_y + 1} \right]^2 \delta k_y \right\}. \quad (4.12)$$

Cette variation de l'énergie est responsable du déphasage homogène $\Gamma \propto \sqrt{\delta E^2}$.

Pour une chaîne isolée ($J = 0$) et dans la limite $L_x \gg 1$, on obtient alors

$$\Gamma_{iso} \propto \frac{t}{L_x^2}. \quad (4.13)$$

Pour un couplage 2D, on a approximativement

$$\Gamma_{2D} \propto \sqrt{\left(\frac{J}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{t}{L_x}\right)^2}. \quad (4.14)$$

En première approximation, la largeur homogène et la longueur de cohérence de l'exciton sont directement reliées. La présence d'un couplage additionnel augmente le nombre de degrés de liberté avec lesquels l'environnement peut interagir et causer un déphasage. Dans la limite $L_x \gg L_y$, le déphasage inter-chaines domine et on a $\Gamma_{2D} \propto J/L_y^2$. On peut alors définir r , le ratio des largeurs homogènes, et comparer le résultat du modèle avec les valeurs obtenues expérimentalement sur des chaînes uniques et en spectroscopie 2D

$$r = \frac{\Gamma_{iso}}{\Gamma_{2D}} = \frac{t}{J} \left(\frac{L_y}{L_x}\right)^2 \sim 0,09. \quad (4.15)$$

Pour un modèle HJ, on a typiquement $J/t \sim 0,1$ [67]. En réarrangeant l'équation 4.15,

$$\frac{L_y}{L_x} = \sqrt{r \frac{J}{t}} \sim 0,09. \quad (4.16)$$

L'exciton est donc délocalisé sur une étendue environ 10 fois plus grande le long de la chaîne qu'entre les chaînes de l'agrégat. Cet ordre de grandeur est consistant avec le modèle HJ [67, 75].

4.9 Effets de la température sur la largeur homogène

La figure 4.18 montre certains spectres rephasants acquis à différentes températures sur le film de P3HT. Les spectres sont étonnamment similaires, les variations dans la forme spectrale étant attribuées principalement à des changements dans le spectre du laser d'excitation. En comparant les coupes anti-diagonales, il est possible d'affirmer que le taux de déphasage ne varie pas significativement dans la gamme de température étudiée. À priori, ce résultat peut sembler surprenant, puisque c'est normalement l'interaction avec les phonons qui limite la cohérence de l'exciton. La largeur homogène peut alors

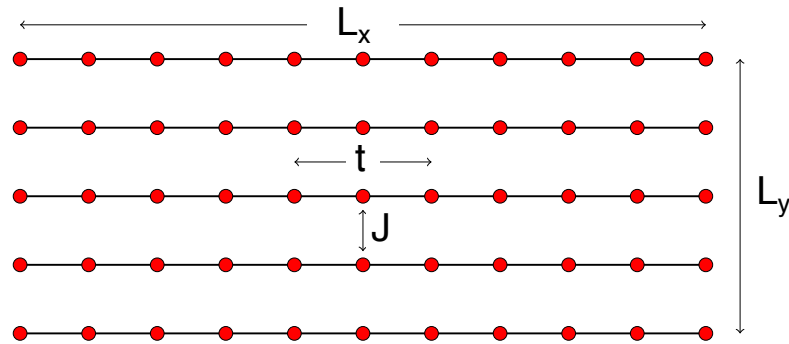


Figure 4.17 : Réseau 2D de monomères pour le modèle de l’exciton libre. Le long des chaînes, un couplage t entre les monomères délocalise l’exciton sur une longueur L_x . Un couplage inter-chaîne J donne une étendue L_y à l’exciton sur cet axe. Crédit : Eric Bittner

facilement augmenter d’un ordre de grandeur entre 8 K et 300 K [19, 37].

Comme discuté par Heijs et coll. [79], la largeur homogène est gouvernée principalement par deux facteurs, l’interaction avec les vibrations et la présence de désordre statique. Tous deux limitent la longueur de cohérence de l’exciton, représentée par L_x et L_y , et le localise, ce qui affecte la largeur homogène conformément au modèle de l’exciton libre. À relativement basse température, le désordre statique est plus important que le désordre dynamique causé par les vibrations. La longueur de cohérence de l’exciton est alors déterminée par l’amplitude du désordre statique et est indépendante de la température. À une certaine température T_0 , on peut atteindre un régime où l’effet des vibrations devient plus important que le désordre statique. La longueur de cohérence va alors diminuer de façon monotone lors d’une augmentation de température. Pour la plupart des systèmes étudiés dans la littérature, comme les agrégats J et les semi-conducteurs inorganiques [19, 37, 79], le désordre statique est relativement faible. On atteint la température T_0 dans la gamme de 1 à 100 K, puis on peut observer une augmentation linéaire de la largeur homogène avec la température, liée à une réduction de la longueur de cohérence par l’interaction avec les vibrations.

Pour le P3HT, la largeur homogène mesurée ne varie pas de 8 K jusqu’à température pièce. Nos mesures suggèrent donc que le désordre statique domine la largeur homo-

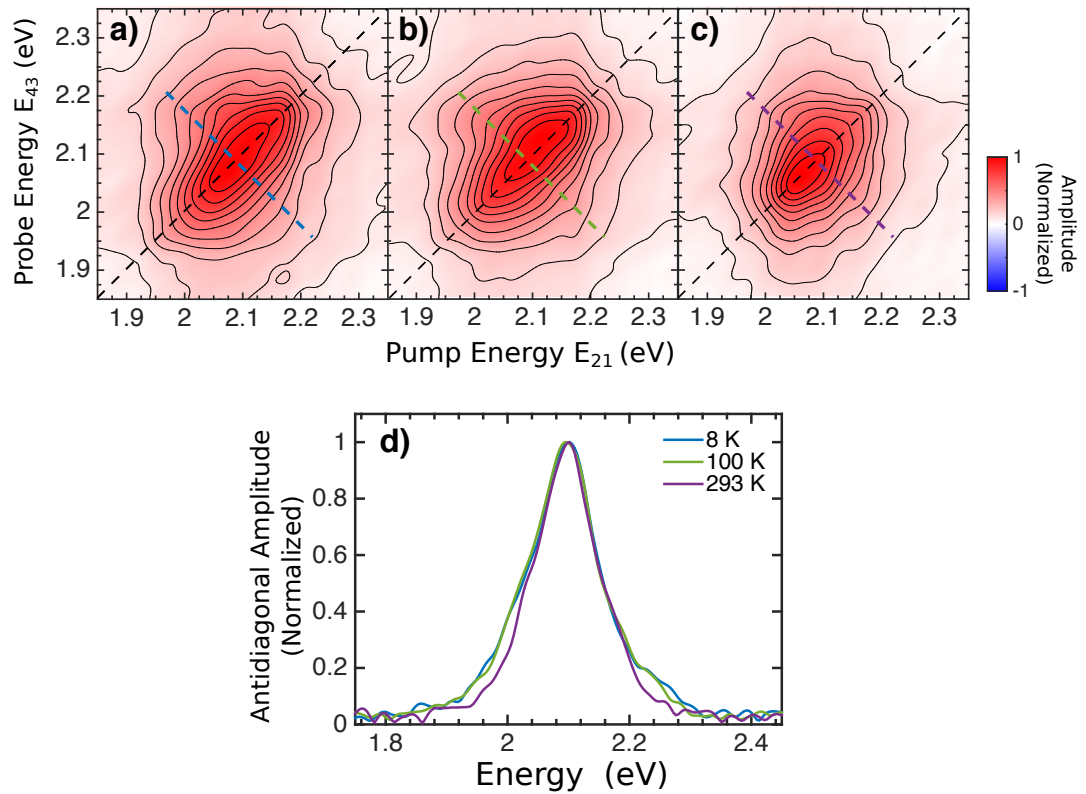


Figure 4.18 : Spectre d'écho de photon à (a) 8 K, (b) 100 K et (c) 293 K. (d) La coupe anti-diagonale passant par $E_{21} = E_{43} = 2,10$ eV montre que la largeur homogène est la même à basse température et à température pièce.

gène même à température pièce et que $T_0 \gtrsim 293$ K. Puisque les mesures sur des chaînes uniques révèlent une largeur homogène significativement plus faible que le P3HT volumique, on peut en déduire que c'est le désordre statique entre les chaînes, ou plus spécifiquement des variations du couplage inter-chaînes effectif, qui est responsable de l'élargissement homogène mesuré.

Le fait que le désordre statique, normalement associé à l'élargissement inhomogène, limite aussi la largeur homogène peut sembler contre-intuitif. Ce désordre statique peut être compris par la présence d'un nombre élevé de défauts dans la structure *crystalline* du P3HT. Pour une structure sans désordre, l'exciton serait entièrement délocalisé. L'effet des défauts est de diffuser l'exciton, ce qui limite sa longueur de cohérence. Chaque excitation diffuse rapidement sur un grand nombre de défauts, donc, en moyenne, chacune des excitations subit un même déphasage (homogène). Selon les modèles communément acceptés de polymères [60], ainsi que pour le modèle HJ, le désordre entre chacun des monomères est corrélé. Si des variations locales dans l'environnement ou dans la conformation de la chaîne font varier l'énergie d'un site i , les sites $i \pm 1$ vont subir une variation d'énergie similaire. C'est cette longueur de corrélation que capture le déphasage homogène, via la longueur de cohérence de l'exciton.

4.10 Conclusion

Ce chapitre a pu confirmer que les propriétés photophysiques du P3HT sont dominées par le phénomène d'agrégation et la délocalisation de l'exciton sur plusieurs chaînes de polymère. On a d'abord discuté le principe de Franck-Condon qui permet de décrire l'émission et l'absorption de molécules uniques, puis on a étendu ce concept aux agrégats J et H, dont la conformation vient modifier les propriétés optiques. Le modèle HJ, traitant le couplage intra et inter-chaînes simultanément permet de représenter l'essentiel de l'émission et de l'absorption du P3HT volumique. Des résultats de photoluminescence sur des chaînes uniques sont cependant contradictoires à ce modèle et suggèrent plutôt que l'ensemble des propriétés optiques du P3HT volumique est contrôlé seulement par un couplage intra-chaîne. Nos mesures en spectroscopie 2D permettent

d'extraire la largeur homogène d'un film mince de P3HT et de confirmer que le couplage inter-chaines doit être considéré pour expliquer le déphasage plus rapide du P3HT volumique comparativement aux chaînes isolées. La largeur homogène étant identique à basse température et à température pièce, on peut affirmer que c'est le désordre statique entre les chaînes qui domine le déphasage homogène.

Pour confirmer cette interprétation, il serait intéressant d'atteindre la température T_0 où l'interaction des vibrations devient plus importante que le désordre statique, en chauffant l'échantillon au delà de la température pièce, et de jumeler cette analyse à des simulations avec le modèle d'agrégat HJ. Une autre avenue à considérer est de varier la microstructure, en choisissant un régime de faible masse moléculaire des chaînes de P3HT. Dans ce cas, le modèle HJ montre que le désordre intra-chaîne est plus important, les chaînes étant moins planaires, ce qui devrait être reflété sur la largeur homogène. On pourrait alors confirmer le lien entre la conformation locale et les propriétés photophysiques initié par le modèle HJ.

CHAPITRE 5

MÉLANGE INCOHÉRENT DE POPULATIONS : EFFET SUR LES SPECTRES D'EXCITATION 2D

Ce chapitre présente des résultats théoriques et expérimentaux montrant l'effet d'un mélange incohérent de populations sur une mesure d'un spectre d'excitation 2D acquis avec la méthode de modulation de phase. Il est démontré qu'un mélange de populations, caractérisé généralement par une dépendance sous linéaire en intensité du signal d'excitation, génère un signal incohérent similaire au signal cohérent attendu pour un spectre 2D. Dans les systèmes semi-conducteurs, ce mélange causé par l'interaction entre les excitations individuelles est particulièrement important.

Des travaux récents, appliquant la méthode de modulation de phase à l'absorption cohérente de photons multiples, ont souligné l'importance des mécanismes de relaxation de la PL ou du PC sur le signal mesuré [44, 80]. Nous avons utilisé une approche théorique similaire pour identifier une contribution incohérente présente dans les mesures aux fréquences de détection $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$. En effet, la modulation des phases résulte en deux paires d'impulsions dont l'intensité est modulée aux fréquences Ω_{21} et Ω_{43} . Puisque ces oscillations sont purement sinusoïdales et ne contiennent pas d'harmoniques à plus hautes fréquences, les signaux cohérents (rephasant et non rephasant) peuvent être isolés via une détection synchrone aux fréquences $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$. Cependant, une contribution supplémentaire à ces fréquences peut provenir d'un mélange incohérent de populations dans l'échantillon, masquant ainsi l'information sur les corrélations énergétiques contenues dans le signal cohérent. Le signal incohérent résulte en une réponse spectrale et une dépendance en intensité similaire au signal cohérent 2D. Une analyse approfondie doit donc être effectuée pour déterminer lequel des signaux incohérent ou cohérent est le plus important dans la mesure. On examinera les cas d'un film de P3HT, étudié au chapitre 4, et d'une cellule photovoltaïque de pérovskite.

D'abord, les propriétés optiques des matériaux à base de pérovskite seront introduites et les caractéristiques du dispositif photovoltaïque étudié seront présentées. Ensuite, le

cadre théorique décrivant l'origine microscopique du signal incohérent sera exposé. On pourra alors reconstruire la réponse 2D du signal incohérent à partir des signaux linéaires, mesurés aux fréquences de modulation Ω_{21} et Ω_{43} , et comparer cette reconstruction à la mesure 2D pour déterminer laquelle des contributions cohérente ou incohérente domine la mesure. Des simulations numériques permettront d'étudier les ressemblances et les différences spectrales entre ces deux types de signaux. Nos résultats sur le film de P3HT à basse température seront discutés sous cet angle et illustreront le cas où la technique détecte bien un signal cohérent. Sur une cellule de pérovskite, on verra plutôt que c'est la contribution incohérente qui domine, démontrant la nécessité de bien caractériser la dynamique des photoexcitations pour interpréter la mesure. Ce chapitre est adapté d'un article publié dans *Journal of Chemical Physics* [81].

5.1 Introduction aux cellules photovoltaïques de pérovskite

Les cellules photovoltaïques pérovskites à base d'halogénure de plomb ont été la source d'un nombre impressionnant de travaux de recherche dans les dernières années, due à la rapide croissance de leur efficacité de conversion, qui est passée de $\sim 12\%$ à plus de 22% en moins de quatre ans [82]. Ces matériaux hybrides, en partie organique et en partie inorganique, peuvent être facilement produits par des procédés en solution à basse température [83] et ont une forte absorption dans le visible, associée à un gap direct et une transition excitonique près du minimum de bande [84]. L'énergie de liaison de l'exciton est de quelques dizaines de milliélectronvolts [85]. À température pièce et pour des densités d'excitation appropriées pour des dispositifs photovoltaïques ou électroluminescents, les porteurs de charge sont majoritairement libres [85, 86].

La structure cristalline des pérovskites est illustrée à la figure 5.1a. Dans notre cas, un cation de méthylammonium (CH_3NH_3^+), la partie organique, est entourée par huit octaèdres de PbI_6 , donc un atome de plomb et six d'iodes (halogénure), qui composent la partie inorganique du matériau. La cellule photovoltaïque étudiée (Fig. 5.1b) a été produite par Chen Tao et Annamaria Petrozza au Istituto di Tecnologia Milan. Un film de pérovskite (MAPbI_3) polycristallin de 300 nm d'épaisseur est compris entre un matériau

transporteur de trous (Spiro-MeOTAD) et un transporteur d'électrons (TiO_x/PCBM) qui permettent d'extraire efficacement les charges. Un oxide conducteur transparent (TCO) agit comme électrode tout en permettant la transmission de la lumière jusqu'à la partie active, le film de pérovskite [87]. La courbe courant-voltage de ce dispositif (Fig. 5.1c) montre une bonne efficacité et une très bonne stabilité [87]. Enfin, à la figure 5.1d, on montre la courbe d'absorption du film de pérovskite. La gamme énergétique étudiée en spectroscopie 2D correspond à 700–800 nm, soit près de la bande interdite et de la transition excitonique.

5.2 Signal d'excitation dépendant de l'intensité

À l'équation 3.22, nous avons fait la supposition que la PL ou le photocourant (PC), utilisé par l'ADS pour extraire les signaux rephasant et non rephasant, était proportionnel à la densité de la population du niveau excité (n). Cependant, si des mécanismes de relaxation dépendant de la densité sont présents, comme l'annihilation d'excitons, les signaux non-linéaires peuvent être affectés. Pour commencer, on peut considérer une relaxation de la population excitée de forme

$$\frac{dn}{dt} = -\kappa n - \beta n^2, \quad (5.1)$$

où le premier terme représente la recombinaison des excitons à un taux κ et le second est l'annihilation exciton-exciton. Les délais entre les quatre impulsions ainsi que la durée de chacune des impulsions sont beaucoup plus courts que l'évolution de la population de l'état excité, ce qui permet de considérer la génération instantanée d'une population initiale n_0 par la séquence d'impulsions. Cette dernière sera différente à chaque répétition du laser, la modulation de la phase ayant pour effet de faire osciller n_0 . Osipov et coll. [44] ont étudié un système expérimental similaire au nôtre et ont pu montrer que, si le taux de relaxation de n est similaire au taux de répétition du laser, des effets d'accumulation causés par les séquences précédentes d'impulsions peuvent affecter fortement le signal. Dans notre cas, le taux de répétition de ~ 600 kHz donne un temps entre les répétitions de $T \sim 1,6 \mu\text{s}$, ce qui est beaucoup plus long que les temps de relaxation

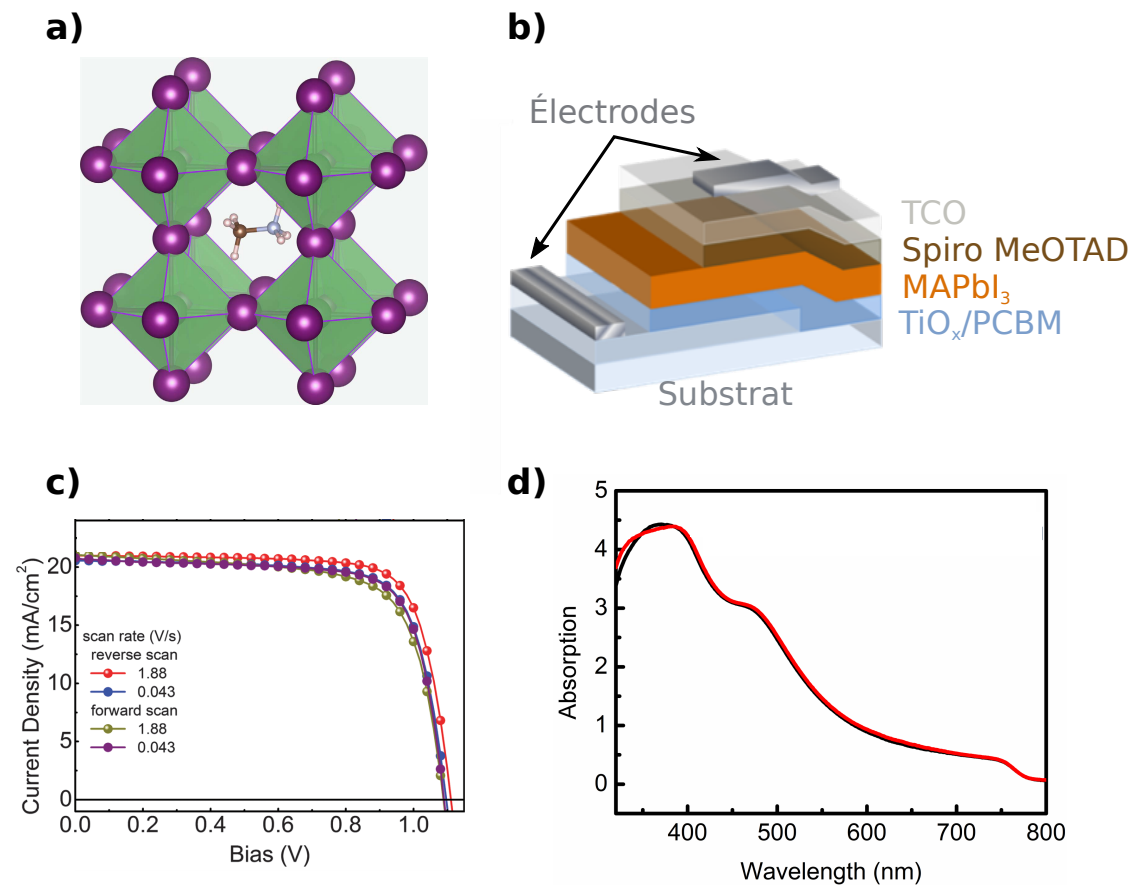


Figure 5.1 : (a) Structure cristalline du MAPbI₃. Un cation méthylamonium (abrégé par MA) est entouré d'octaèdres de PbI₆. (b) Structure du dispositif photovoltaïque étudié (voir le texte pour les détails). (c) Courbes courant-voltage du dispositif pour des acquisitions variées, montrant une bonne stabilité du dispositif. (d) Absorption d'un film de 300 nm de pérovskite. Figures tirées de [83] et [87].

des systèmes étudiés (quelques nanosecondes). On peut donc négliger de tels effets d'accumulation. En résolvant l'équation 5.1, la photoluminescence intégrée temporellement $S(n_0)$, soit le signal mesuré par l'APD, prend la forme

$$S(n_0) = \frac{\Phi}{\beta} \log \left(1 + \frac{\beta n_0}{\kappa} \right), \quad (5.2)$$

où Φ comprend l'efficacité quantique de la recombinaison radiative et l'efficacité de détection de l'APD. Pour un régime de densité relativement bas, on peut supposer l'annihilation faible par rapport à la recombinaison ($\beta n_0 \ll \kappa$) et effectuer le développement

$$S(n_0) = \frac{\Phi}{\beta} \left[\frac{\beta n_0}{\kappa} - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta n_0}{\kappa} \right)^2 + \dots \right]. \quad (5.3)$$

Si l'on conserve seulement le premier terme, on retrouve le régime linéaire ($\beta = 0$), où $S(n_0) = (\Phi/\kappa)n_0$. Pour une expérience à deux impulsions, la densité totale de population excitée s'écrit

$$n_0 = A_1 + A_2 + A^{(2)}(t_{21}), \quad (5.4)$$

où $A^{(2)}(t_{21})$ provient de l'interaction cohérente des deux impulsions et est défini à l'équation 2.53. A_1 et A_2 représentent les populations excités seulement par la première ou la seconde impulsion. La technique de modulation de phase permet d'extraire le terme $A^{(2)}(t_{21})$, modulé à la fréquence Ω_{21} , et on peut écrire le signal d'intérêt comme $S^{(2)}(t_{21}) = \frac{\Phi}{\kappa} A^{(2)}(t_{21})$. Pour le cas linéaire, on a bel et bien un signal de PL proportionnel à la densité de population excitée et le cadre théorique de la méthode de modulation de phase, présenté au chapitre 3, reste valide.

Lorsque l'annihilation sera faible mais non nulle ($\beta \neq 0$), des termes additionnels apparaissent à des fréquences de modulation correspondant aux harmoniques de Ω_{21} . Le terme quadratique en n_0 à l'équation 5.3 mène à un terme en $(A^{(2)}(t_{21}))^2$, dont la fréquence de modulation est de $2\Omega_{21}$. Ce terme de seconde harmonique représente un mélange incohérent de populations. Deux sous-ensembles d'émetteurs sont excités de façon cohérente par l'interaction avec les deux impulsions, puis les deux sous-ensembles interagissent de façon incohérente via l'annihilation exciton-exciton pour donner un signal

oscillant à $2\Omega_{21}$. Malgré que ces deux phénomènes aient lieu sur des échelles de temps différentes, respectivement la dizaine de femtosecondes et quelques nanosecondes, le signal final est intégré temporellement et ne permet pas de les distinguer. Ce mélange de populations peut avoir un impact significatif sur les expériences à plusieurs quanta basées sur le schéma à deux impulsions, comme présenté à la section 2.15 [25, 44, 80]. En effet, ces expériences utilisent les signaux cohérents aux harmoniques $p\Omega_{21}$ (p un entier) pour observer une cohérence à p quanta. Par exemple, pour le cas $p = 2$, il y aura compétition entre une cohérence à deux quanta et le terme incohérent

$$S_{inc}^{(p=2)} = -\frac{\Phi\beta}{2\kappa^2}(A^{(2)}(t_{21}))^2. \quad (5.5)$$

Des termes d'ordre supérieur à 2 dans le développement de l'équation 5.3 produiront des signaux similaires aux harmoniques plus élevées.

Il est important de noter que le terme quadratique en n_0 et les termes subséquents ne sont pas exclusifs aux mécanismes microscopiques considérés ici. Plusieurs mécanismes de relaxation dépendent de la densité d'excitation, comme la recombinaison Auger, la localisation sur des défauts ou l'émission stimulée. Ces derniers mèneraient à un développement similaire en puissances de n_0 . C'est aussi le cas pour une détection en photocourant du signal d'excitation, où le paramètre Φ peut être compris comme l'efficacité quantique externe du dispositif.

5.3 Mélange incohérent et spectre 2D

Pour la spectroscopie 2D, l'excitation est composée de deux paires d'impulsions avec des fréquences de modulation Ω_{21} et Ω_{43} . Les signaux rephasant et non rephasant sont mesurés en démodulant aux fréquences $\Omega_{43} - \Omega_{21}$ et $\Omega_{43} + \Omega_{21}$. Dans ce cas, on peut écrire la densité jusqu'au quatrième ordre comme

$$n_0 = A^{(2)}(t_{21}) + A^{(2)}(t_{43}) + A^{(4)}(t_{21}, t_{43}) + A_{reste}. \quad (5.6)$$

Les premier et deuxième termes donnent la réponse linéaire par l'interaction du système avec seulement la première ou seconde paire d'impulsions. $A^{(4)}(t_{21}, t_{43})$ est la population du quatrième ordre responsable des signaux cohérents rephasant et non rephasant, tandis que A_{reste} représente tous les autres termes, modulés ou non, causés par n'importe quelle autre combinaison d'interactions. En retournant à l'équation 5.3, deux termes distincts contribuent aux signaux à $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$. D'abord, $S^{(4)}(t_{21}, t_{32}, t_{43}) = \frac{\Phi}{\kappa} A^{(4)}(t_{21}, t_{32}, t_{43})$ est le signal cohérent, venant de la partie linéaire en n_0 . Un signal incohérent

$$S^{(inc)}(t_{21}, t_{43}) \equiv -\frac{\Phi\beta}{2\kappa^2} \left(A^{(2)}(t_{21}) \times A^{(2)}(t_{43}) \right) \quad (5.7)$$

provient du mélange des signaux linéaires par le terme en n_0^2 . En utilisant l'équation 2.53, la forme explicite du signal incohérent s'écrit

$$S^{(inc)}(t_{21}, t_{43}) = -\left(\frac{\Phi\beta}{2\gamma^2} \right) \frac{2}{\hbar^4} Re \sum_{e, e'} |\mu_{eg}|^2 |\mu_{e'g}|^2 \alpha(\omega_{eg})^2 \alpha(\omega_{e'g})^2 \quad (5.8)$$

$$\times \left(e^{-i(\omega_{eg}t_{21} + \omega_{e'g}t_{43})} e^{i(\phi_{21} + \phi_{43})} + e^{i(\omega_{eg}t_{21} - \omega_{e'g}t_{43})} e^{i(-\phi_{21} + \phi_{43})} \right).$$

Cette expression est très similaire au signal cohérent $S^{(4)}(t_{21}, t_{32}, t_{43})$ (voir équations 2.60 à 2.64). Le terme de phase $e^{i(\phi_{21} + \phi_{43})}$ est modulé à la fréquence $\Omega_{43} + \Omega_{21}$ et sera détecté à la même fréquence que le signal non rephasant. De même, la partie en $e^{i(-\phi_{21} + \phi_{43})}$ est modulée à $\Omega_{43} - \Omega_{21}$ et se superposera au signal rephasant. $S^{(inc)}$ ne contient pas de battements quantiques et de dépendance explicite en t_{32} , mais l'évolution du signal lors des délais t_{21} et t_{43} est identique au signal cohérent. On obtient donc une allure très similaire à un spectre 2D après une transformée de Fourier sur ces deux axes.

5.4 Reconstruction du signal 2D incohérent

Sans une connaissance quantitative des mécanismes physiques menant au mélange incohérent (ici les valeurs de Φ , β et κ), l'amplitude absolue de $S^{(inc)}$ est difficile à évaluer. Il est toutefois possible de reconstruire la forme exacte de $S^{(inc)}$ en utilisant

l'équation 5.7, puisque les deux signaux linéaires $A^{(2)}(t_{21})$ et $A^{(2)}(t_{43})$ sont aussi mesurés durant l'acquisition d'un spectre 2D.

En considérant la méthode de détection synchrone qui permet d'obtenir les parties réelle (X) et imaginaire (Y) du signal (section 3.3), on peut définir les signaux incohérents

$$Z_{sum}^{(inc)}(t_{21}, t_{43}) \propto Z^{(2)}(t_{21}) \times Z^{(2)}(t_{43}) \quad (5.9)$$

$$Z_{dif}^{(inc)}(t_{21}, t_{43}) \propto [Z^{(2)}(t_{21})]^* \times Z^{(2)}(t_{43}), \quad (5.10)$$

où $Z = X + iY$ fait référence au signal complexe obtenu après la démodulation (S est le signal réel démodulé). La définition des signaux incohérents à la somme et à la différence des fréquences prennent en compte la différence de signe lors de l'évolution en t_{21} et t_{43} à l'équation 5.8, ce qui affectera leur forme respective dans le domaine des fréquences, $Z_{sum}^{(inc)}(\omega_{21}, \omega_{43})$ et $Z_{dif}^{(inc)}(\omega_{21}, \omega_{43})$.

5.5 Mélange incohérent pour un système à trois niveaux

En supposant un système homogène à trois niveaux, comme à la figure 5.2e, il est possible de simuler numériquement les spectres 2D cohérents et les signaux incohérents. Les figures 5.2a-b comparent ces deux cas à la différence des fréquences, soit pour le spectre rephasant, et les figures 5.2c-d comparent le cas non rephasant, à la somme des fréquences. Ces derniers comportent des différences claires dans l'amplitude des pics hors-diagonaux, mais le spectre rephasant est remarquablement similaire au signal incohérent $Z_{dif}^{(inc)}$. Pour les deux spectres cohérents, la relaxation et des battements quantiques entre les deux états excités $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ devraient modifier l'amplitude relative des pics 2D lorsque le temps de population t_{32} varie, tandis que les signaux incohérents devraient rester constant en t_{32} .

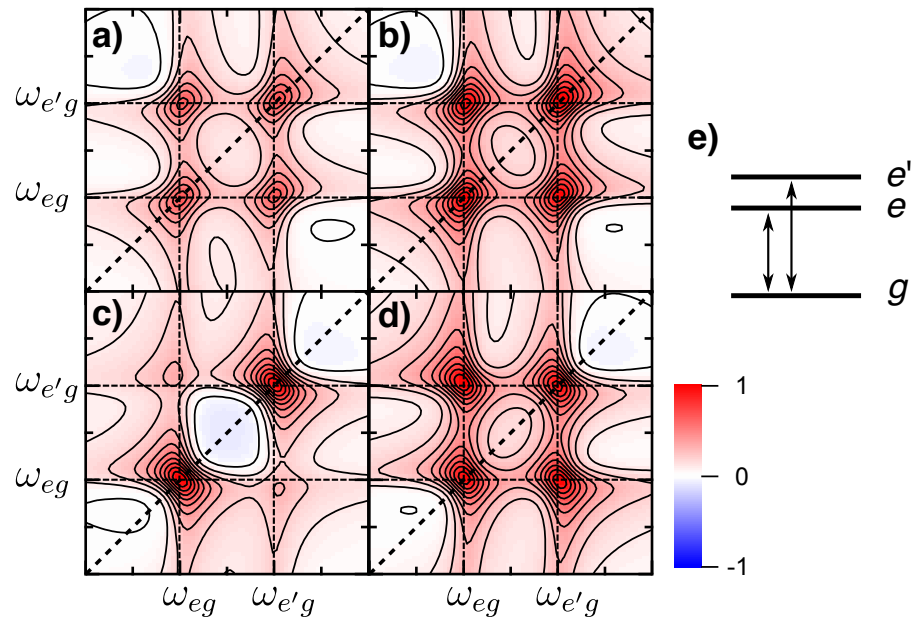


Figure 5.2 : Simulation numérique de la partie réelle des spectres (a) cohérent rephasant, (b) incohérent à la différence des fréquences, (c) cohérent non rephasant et (d) incohérent à la somme des fréquences pour un système à 3 niveaux montré en (e). Un élargissement homogène de $\Gamma = 0.2 \times (\omega_{e'g} - \omega_{eg})$ a été utilisé et les spectres cohérents ont un temps de population $t_{32} = 0$ fs.

5.6 Mélange incohérent d'un système inhomogène : cas du P3HT

Des différences fondamentales apparaissent entre les spectres cohérents et incohérents lorsque l'élargissement inhomogène est inclus dans le modèle. En effet, la spectroscopie 2D permet de révéler les corrélations entre différents niveaux d'énergie, ce qui permet de différencier les effets homogènes et inhomogènes. La partie incohérente ne contient aucune information sur les corrélations entre les niveaux et résulte seulement d'une multiplication des réponses linéaires, donc la forme des spectres incohérents est presque essentiellement dictée par l'élargissement inhomogène de l'absorption linéaire.

Mathématiquement, l'élargissement inhomogène est inclus en convoluant les fonction de réponses avec une distribution normale des niveaux d'énergie. Cette formulation est équivalente à celle de la simulation numérique, qui a été effectuée de la même façon qu'à la section 4.7. En retournant à l'équation 5.7, le signal incohérent est alors de forme

$$S^{(inc)}(t_{21}, t_{43}) = -\frac{\Phi\beta}{2\kappa^2} \int d\omega_{eg} G(\omega_{eg} - \omega_{eg}^{(0)}) A^{(2)}(t_{21}) \times \int d\omega_{e'g} G(\omega_{e'g} - \omega_{e'g}^{(0)}) A^{(2)}(t_{43}), \quad (5.11)$$

où G est une distribution gaussienne des fréquences de transition de largeur σ centrée à la fréquence moyenne $\omega_{eg}^{(0)}$. Ces deux convolutions sont totalement indépendantes, contrairement au cas du signal cohérent qui est plutôt de forme

$$\int d\omega_{eg} G(\omega_{eg} - \omega_{eg}^{(0)}) e^{i(\omega_{eg}t_{21} - \omega_{eg}t_{43})},$$

pour la partie rephasante. Ici, puisque les fréquences de transition sont corrélées durant les temps t_{21} et t_{43} , on obtient le phénomène d'écho de photon déjà abordé. Comme le montre les simulations numériques (Fig. 5.3a-b), le signal rephasant comprend un pic allongé le long de la diagonale, ce qui diffère significativement de la partie incohérente. Les spectres incohérent et cohérent à la somme des fréquences (Fig. 5.3c-d) sont toutefois qualitativement similaires.

Cette simulation est comparable à nos mesures sur un film de P3HT à 8 K présentées au chapitre 4. La figure 5.4 compare le module des spectres rephasant et non rephasant

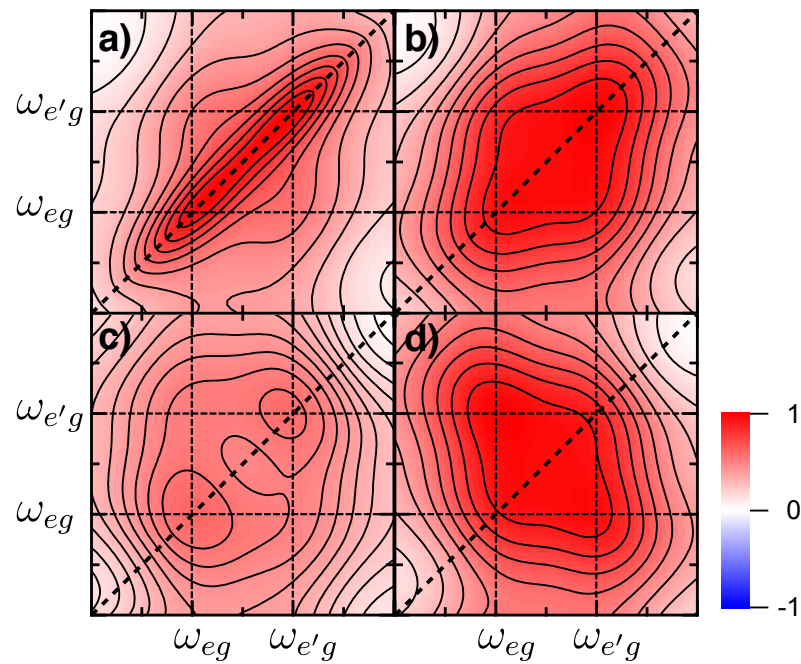


Figure 5.3 : Simulation d'un système à trois niveaux en incluant l'élargissement inhomogène (voir figure 5.2e). Les spectres réels (a) cohérent rephasant, (b) incohérent à la différence des fréquences, (c) cohérent non rephasant et (d) incohérent à la somme des fréquences sont présentés. Pour les spectres cohérents, $t_{32} = 0$ fs. On a choisi un élargissement homogène $\Gamma = 0.2 \times (\omega_{e'g} - \omega_{eg})$ et un élargissement inhomogène $\sigma = 2\Gamma$ (pleine largeur à mi-hauteur).

mesurés et le signal incohérent reconstruit à partir des réponses linéaires (équations 5.9 et 5.10)¹, mesurées simultanément aux spectres 2D. Ici aussi, l’allongement du signal rephasant le long de la diagonale est un signe clair que le signal mesuré est d’origine cohérente. Ce comportement n’est pas reproduit par le spectre incohérent. Le spectre non rephasant contient aussi un pic diagonal à ~ 2.17 eV qui n’est pas reproduit par le signal incohérent. On peut en conclure que, dans le cas du P3HT, la contribution cohérente domine les effets de mélange de populations et que les résultats du chapitre 4 sont toujours valides.

Pour comprendre quelle serait l’amplitude du signal incohérent du P3HT, la décroissance temporelle de la PL a été mesurée par comptage de photon (PicoQuant HydraHarp 400). La figure 5.5 montre les résultats à 8 K pour différentes densités d’excitation. La décroissance non exponentielle est en accord avec les résultats de Paquin et coll. sur des films similaires [88]. Les temps de vie semblent légèrement décroître lors d’une augmentation de l’intensité d’excitation, ce qui pourrait être attribué à l’annihilation bimoléculaire des excitons. Le comportement non exponentiel empêche toutefois d’utiliser un modèle simple de taux de transfert pour extraire l’amplitude de l’annihilation (β). Sur deux ordres de grandeur en intensité, l’effet de la non linéarité semble relativement faible, ce qui concorde avec la dominance du signal cohérent dans les mesures 2D. À la section 5.7, on verra qu’il faut être prudent avec ce type d’analyse et que le comportement sur une plus large gamme de puissance doit être étudié afin de pouvoir conclure sur la nature du signal 2D mesuré. Pour le P3HT, la forme des spectres 2D exclut que le signal soit majoritairement incohérent, mais il ne sera pas toujours possible d’en faire autant.

5.7 Spectre incohérent : cellule de pérovskite

Nos mesures de spectroscopie 2D sur une cellule photovoltaïque de pérovskite permettent d’illustrer le cas où le mélange de populations domine totalement le signal mesuré. La détection en PL et en PC ont été utilisées avec une excitation dans la gamme

¹ $|Z_{sum}^{(inc)}(\omega_{21}, \omega_{43})| = |Z_{dif}^{(inc)}(\omega_{21}, \omega_{43})|$, donc il est inutile de montrer les deux signaux incohérents si l’on considère seulement le module du signal.

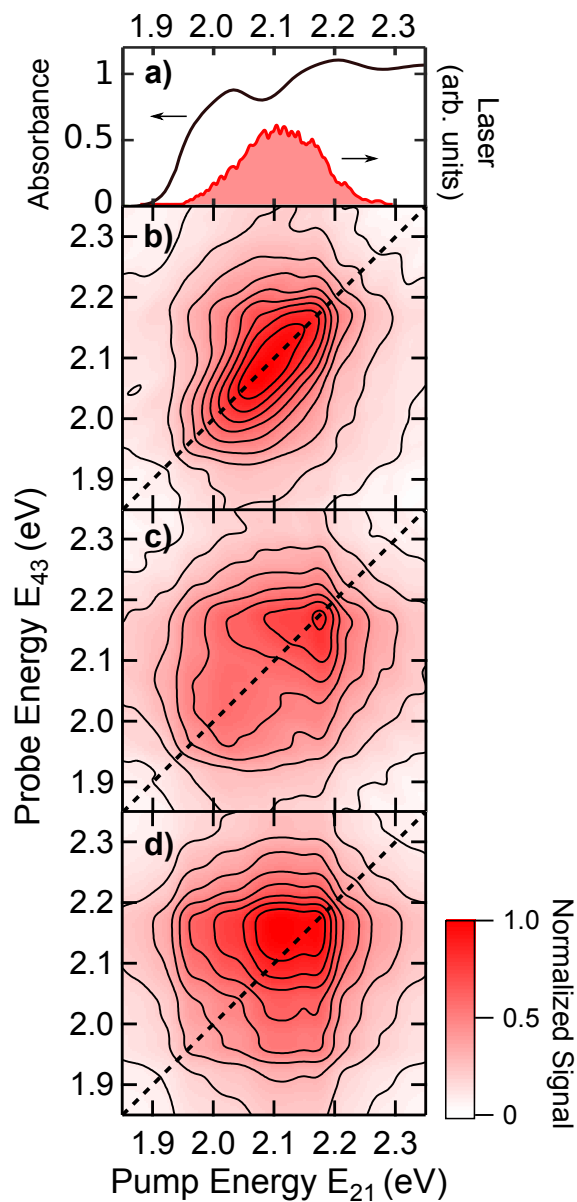


Figure 5.4 : (a) Absorption du film de P3HT à 8 K (noir) et laser utilisé pour l'excitation en spectroscopie 2D (rouge). Module des spectres 2D (b) rephasant et (c) non rephasant mesurés sur le film de P3HT à 8 K avec $t_{32} = 50$ fs. (d) Module du signal incohérent reconstruit via les réponses linéaires mesurées.

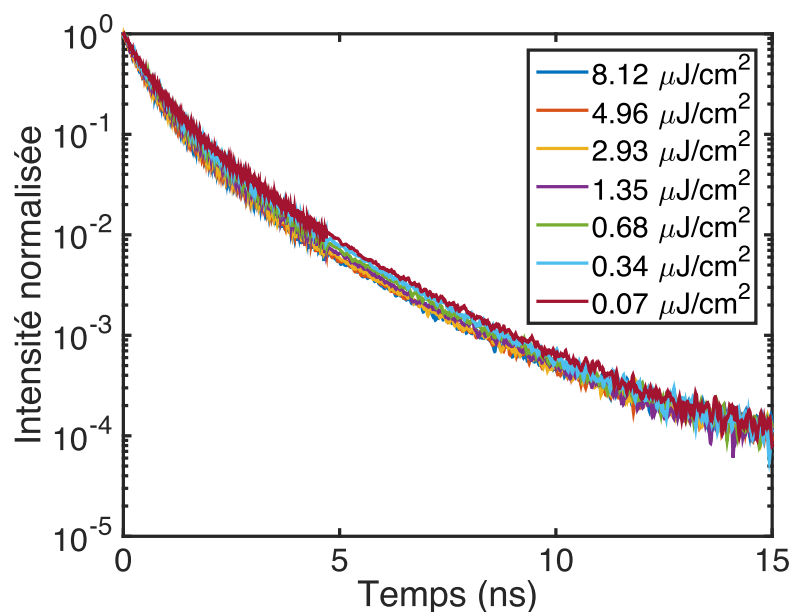


Figure 5.5 : Décroissance temporelle de la PL d'un film de P3HT à 8 K pour différentes densités d'excitation.

de 700 à 800 nm ($\sim 1,55$ à $1,80$ eV). Les figures 5.6(a)-(d) comparent les mesures 2D en PC à température pièce avec le spectre incohérent reconstruit. Mise à part de petites fluctuations attribuées au bruit expérimental, les spectres 2D mesurés et reconstruits sont identiques. Les signaux extraits à la somme et la différence des fréquences sont donc probablement causés par le mélange de populations.

Des non-linéarités dans la méthode de détection, par exemple dans l'électronique du convertisseur courant à voltage, vont créer un mélange similaire des fréquences. Pour s'assurer que le signal mesuré provient bien d'un mélange intrinsèque de populations et non d'un effet du système de détection, les signaux en PL et en PC ont été acquis simultanément. Afin d'augmenter l'efficacité quantique de la PL, qui est très faible dans un dispositif à température pièce, l'expérience a été accomplie à 12 K dans un cryostat à doigt froid (Montana Instruments Cryostation). Comme le montre la figure 5.7, les réponses en PL et en PC sont comparables, suggérant que le signal provient d'un mélange incohérent intrinsèque à l'échantillon. Dans les deux cas, la forme des pics 2D est limitée par la largeur de bande de l'excitation et aucune caractéristique spectrale attribuable

uniquement à un signal cohérent ne peut être distinguée.

5.8 Expérience à deux impulsions : dépendance en puissance du mélange incohérent

À la figure 5.6(e), l'expérience a été simplifiée afin d'évaluer si l'amplitude du signal incohérent concorde avec notre modèle. Pour ce faire, une seule paire d'impulsions à $t_{21} = 0$ a été utilisée et le signal linéaire, détecté en photocourant à Ω_{21} , a été comparé aux signaux aux harmoniques $p\Omega_{21}$ ($p = 2, 3, 4, 5$) de la fréquence de modulation. Le signal incohérent $p = 2$ provient du terme en n_0^2 de l'équation 5.3, le même terme responsable du mélange des fréquences $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$ dans les spectres 2D.

Contrairement aux semi-conducteurs excitoniques, comme le P3HT, le PC et la PL de la cellule de pérovskite dépendent de la densité intégrée des électrons (n_e) et des trous (n_h)

$$S_{PL} = \int \beta_{rad} n_e(t) n_h(t) dt \quad (5.12)$$

$$S_{PC} = \int n_e(t) + n_h(t) dt, \quad (5.13)$$

où β_{rad} est le taux de recombinaison radiative et $n_0 = n_e(0) + n_h(0)$. Pour le régime de faible densité d'excitation, il a été démontré dans les pérovskites que la recombinaison des porteurs est limitée par le piégeage dans des défauts [89]. En supposant que seulement les électrons sont piégés, les densités intégrées des électrons et des trous varient comme $n_e \propto n_0$ et $n_h \propto n_0^{1/2}$, ce qui cause un comportement non linéaire du PC et de la PL, avec chacun une dépendance distincte en puissances de n_0 . Pour le PC à des densités d'excitation beaucoup plus faibles que la densité de pièges disponibles, seulement le courant des trous serait observé et on aura $S_{PC} \propto n_0^{1/2}$. En augmentant la densité d'excitation à une valeur comparable à la densité des pièges, un courant substantiel d'électrons s'ajoutera à celui des trous et le courant total sera une combinaison d'une dépendance linéaire (électrons) et sous-linéaire (trous). À plus haute densité, la recombinaison radiative des électrons et des trous devient le facteur limitant et on retrouve un comportement

en $S_{PC} \propto n_0^{1/2}$ [89]. Ces deux derniers régimes sont observables sur les données présentées à la figure 5.6(e). La réponse linéaire (Ω_{21}) varie linéairement à plus basse puissance d'excitation et change vers une tendance sous-linéaire aux plus hautes densités. On peut souligner que la PL devrait varier comme $S_{PL} \propto n_0^{3/2}$ à faible densité, dû au produit $n_e(t)n_h(t)$, et a donc une dépendance différente à celle du PC [89]. Tout de même, tant le PC et la PL ont des composantes non linéaires en intensité et mèneront à un signal incohérent.

Le signal linéaire à la figure 5.6(e) a servi à paramétriser la dépendance en puissance du photocourant avec la fonction empirique $S_{Emp}(n_0) = A \log(Bn_0)$. La modulation des phases à chaque répétition du laser résulte en une modulation de la densité initiale des porteurs de forme $n_0(t') = 1 + \cos(\Omega_{21}t')$, où $t' = mT$.² En représentant $S_{Emp}(n_0(t'))$ comme un développement en puissance de n_0 , on trouve

$$\begin{aligned} S_{Emp}(n_0(t')) &= A \left[Bn_0(t') - \frac{1}{2}(Bn_0(t'))^2 + \dots \right] \\ &= A \left[B(1 + \cos(\Omega_{21}t')) - \frac{B^2}{2} \left(\cos(2\Omega_{21}t') + 2\cos(\Omega_{21}t') + \frac{3}{2} \right) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (5.14)$$

De façon générale, on voit qu'un terme d'ordre $(n_0)^p$ mène à un signal en $\cos(p\Omega_{21}t')$ détectable en démodulant à l'harmonique $p\Omega_{21}$. On peut effectuer une transformée de Fourier de S_{Emp} par rapport à t' et les coefficients de Fourier aux fréquences $p\Omega_{21}$ révèlent l'amplitude des signaux incohérents d'ordre $p = 2, 3, 4, 5$.

Pour l'analyse des données expérimentales, la forme complète de $S_{Emp} = A \log(Bn_0)$ a été utilisée, donc l'ensemble des termes du développement sont considéré sans devoir tronquer à un ordre arbitraire. La courbe bleue à la figure 5.6(e) correspond à la paramétrisation optimisée des données linéaires avec $A = 0.023$ et $B = 1.32 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$. En utilisant seulement cette paramétrisation de S_{Emp} et en excluant toute contribution cohérente, on extrait les courbes pointillées à la figure 5.6(e) qui représentent l'amplitude des signaux incohérents.

² T est le temps entre deux répétitions du laser et m un entier qui compte chaque répétition. t' est donc une variable quasi continue qui décrit le "temps du laboratoire" où a lieu la modulation. À ne pas confondre avec le délai entre les impulsions, ici fixé à $t_{21} = 0$, ou avec la variable t ayant servi à décrire la relaxation de la population excitée.

L'excellente correspondance, sur plus de deux ordres de grandeur en intensité, entre ces signaux incohérents calculés et les données expérimentales confirme que le mélange de populations masque totalement les signaux cohérents aux fréquences $p\Omega_{21}$. C'est donc aussi le cas pour les mesures 2D, dont les signaux cohérent et incohérent ont la même origine que ceux de l'expérience à deux impulsions.

5.9 Discussion

À la figure 5.6(e), un signal substantiel est encore présent pour $2\Omega_{21}$ dans le régime de faible densité d'excitation ($n_0 < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Dans cette gamme, le signal à Ω_{21} semble complètement linéaire. La sensibilité de la technique permet de détecter de faibles non-linéarités en PL et en PC. Sans l'information sur la dépendance à plus haute densité, on pourrait croire que le PC est linéaire en intensité et faussement interpréter le signal à $2\Omega_{21}$ comme étant cohérent. De plus, les signaux incohérents à $2\Omega_{21}$ et $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$ varient en n_0^2 dans le régime de faible densité, soit la même dépendance en intensité d'excitation que le signal cohérent.

Cette situation illustre bien le problème que pose le mélange de populations. Pour la majorité des échantillons étudiés, il n'est pas possible d'effectuer une dépendance en puissance sur près de trois ordres de grandeur, puisque le bruit expérimental est trop grand. Identifier des non-linéarités dans la PL et le PC est alors difficile. En plus, dans plusieurs cas, une mesure 2D où le signal incohérent domine résulte en un spectre 2D similaire au cas cohérent. Une analyse très prudente doit donc être effectuée afin d'identifier l'origine du signal.

Dans le cas du P3HT, la forme spectrale des pics 2D a permis de s'assurer que le signal est majoritairement cohérent. Il est toutefois possible qu'un fond incohérent contribue à la mesure. En comparant avec nos simulations, une réponse cohérente reproduit l'ensemble des caractéristiques spectrales, dont l'amplitude des pics hors diagonaux, ce qui permet d'affirmer que la partie incohérente est très faible. Pour un autre système ayant peu ou pas d'élargissement inhomogène, comme celui de la figure 5.2, une telle déduction est plus difficile, les signaux cohérents et incohérents étant presque identiques.

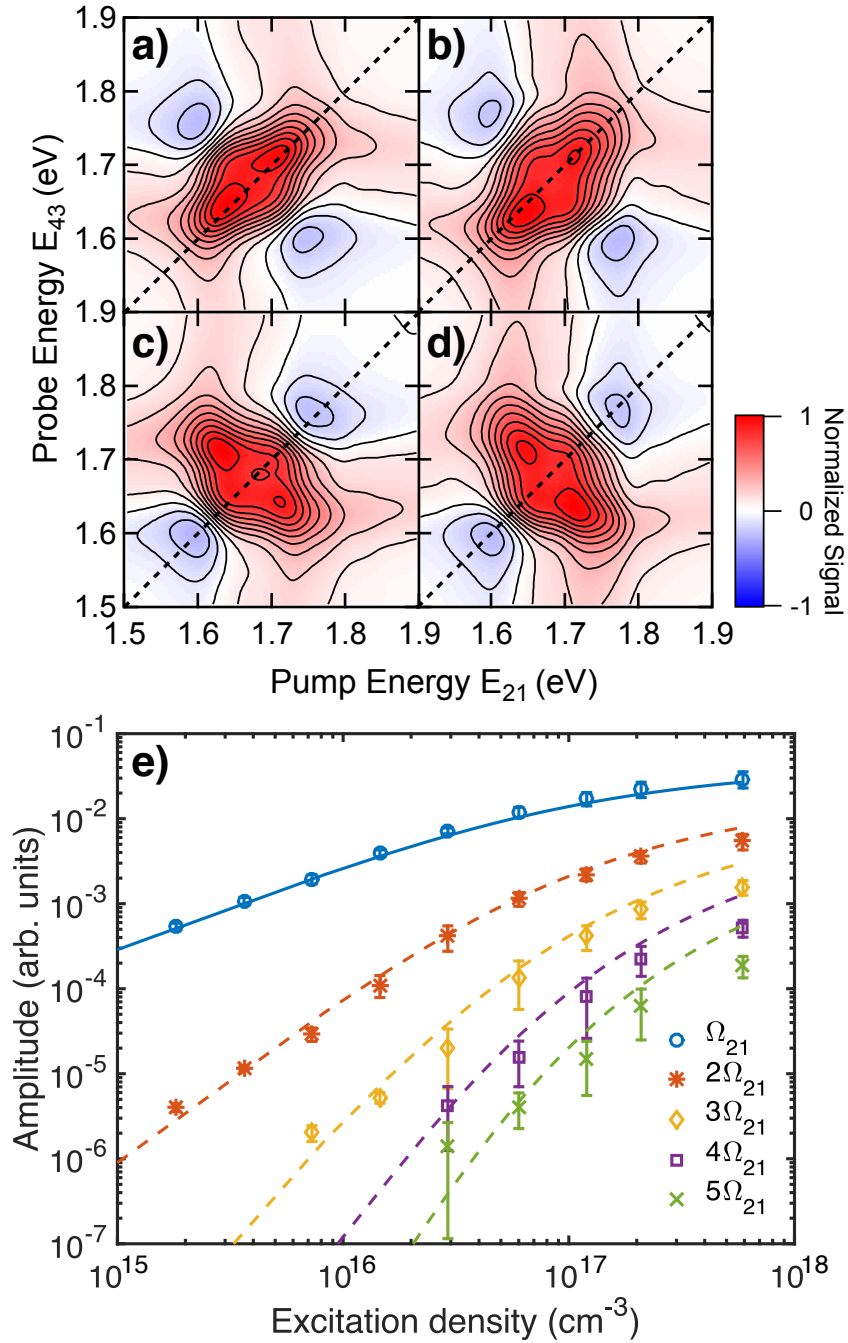


Figure 5.6 : Partie réelle de divers spectres 2D en photocourant sur une cellule photovoltaïque à base de pérovskite. Spectres 2D (a) mesuré et (b) reconstruit pour la différence des fréquences (rephasant) et spectre (c) mesuré et (d) reconstruit pour la somme des fréquences (non rephasant). (e) Dépendance de la densité d'excitation sur le signal à deux impulsions détecté aux fréquences $p\Omega_{21}$ ($p = 1, 2, 3, 4, 5$). La courbe bleue est un ajustement des données avec la fonction $S(n_0) = A \log(1 + B n_0)$, où n_0 est la densité d'excitation, $A = 0.023$ et $B = 1.32 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$. Les lignes pointillées pour $p = 2$ à 5 sont les contributions incohérentes calculées.

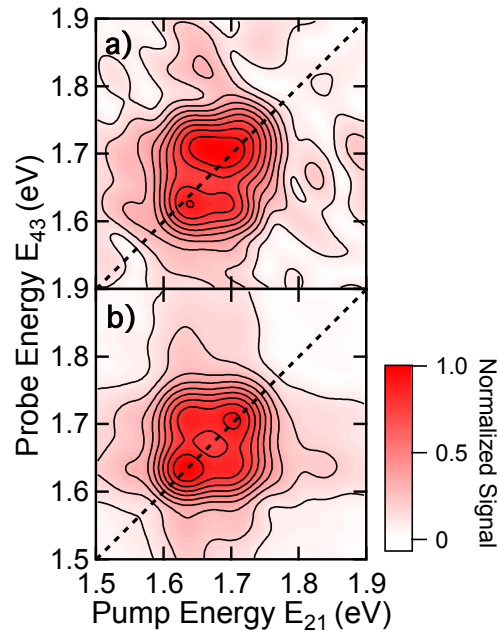


Figure 5.7 : Module des spectres non rephasants détectés simultanément (a) en PL et (b) en PC pour une cellule de pérovskite à 12 K.

Les deux cas extrêmes, soit complètement cohérent ou incohérent, étudiés expérimentalement démontrent qu'il faut bien connaître la nature du signal d'excitation pour obtenir des spectres 2D (cohérents) valides. L'échantillon idéal à étudier consisterait en un ensemble de molécules isolées, où une population excitée de façon cohérente sur un site précis ne pourrait pas se mélanger avec d'autres excitations avant d'émettre de la PL ou de générer un PC. La plupart des systèmes étudiés en spectroscopie 2D avec la technique de modulation de phase correspondent à cette description. Le groupe du professeur Andrew Marcus a notamment examiné un gaz de rubidium [20], un dimère moléculaire auto-assemblé dans une membrane cellulaire [22] et des molécules en solution [11], tous des systèmes où le mélange de populations entre les sites est très peu probable. Appliquer la technique de modulation de phase à des matériaux semi-conducteurs, où les excitations sont intrinsèquement mobiles, est un plus grand défi. Les excitations dans le P3HT sont relativement localisées par le désordre, tandis que les dispositifs photovoltaïques de pérovskite ont une grande mobilité des porteurs. On peut donc justifier les

comportements complètement cohérent ou complètement incohérent de ces deux systèmes. Les conditions où le mélange de populations et la réponse cohérente auront un poids similaire dans le signal mesuré sont cependant difficile à quantifier.

5.10 Conclusion

En conclusion, il a été démontré qu'un mélange incohérent de populations peut affecter la mesure d'un spectre 2D acquis avec la méthode de modulation de phase. Ce signal incohérent mène à une signature spectrale similaire au signal cohérent 2D attendu et doit donc être analysé prudemment. Le formalisme pour comprendre la nature de ce mélange de populations et pour reconstruire sa signature dans le spectre 2D à partir des réponses linéaires a été développé. Grâce à des simulations des signaux cohérents et incohérents, il a été démontré que nos mesures 2D d'un film de P3HT peuvent uniquement être d'origine cohérente. Au contraire, dans un dispositif de pérovskite, la mesure 2D concorde avec le signal incohérent reconstruit. De plus, la dépendance sous-linéaire du photocourant est en accord avec notre modélisation du mélange de populations. On peut en conclure que la non-linéarité du photocourant est trop grande dans ce type d'échantillon et qu'elle masque la réponse cohérente, contenant l'information pertinente sur les corrélations des niveaux énergétiques.

CHAPITRE 6

DYNAMIQUE DE POLARITONS DE MICROCAVITÉ

Dans ce chapitre, on explorera la dynamique de polaritons de microcavité, des quasi-particules hybrides lumière-matière formés par le couplage fort entre un exciton et un photon piégé dans une microcavité optique. Les propriétés d'une microcavité seront d'abord introduites, puis le régime de couplage fort nécessaire aux polaritons sera exposé. Étant des bosons, les polaritons peuvent effectuer une transition de phase vers un condensat de Bose-Einstein, et ce, à des températures remarquablement élevées comparativement au cas plus traditionnel du gaz d'atomes. On présentera donc les traits caractéristiques d'un condensat de polaritons en faisant le parallèle avec le cas d'un gaz de bosons non interagissants. Par la suite, un système expérimental d'imagerie en espace de Fourier, permettant d'imager la courbe de dispersion des polaritons, sera présenté. Il sera notamment utilisé pour comprendre la dynamique de pompage radiatif des polaritons d'une microcavité à base de BODIPY-Br, un colorant organique. On caractérisera ensuite une microcavité inorganique, à base de GaAs/AlGaAs, où l'on pourra observer la transition de phase vers un condensat de polaritons en plus d'un seuil associé à l'effet laser conventionnel. La stratégie adoptée pour étudier cette microcavité par spectroscopie multidimensionnelle sera présentée et les difficultés associées à la méthode de modulation de phase seront discutées. Enfin, on explorera la dynamique du mélange de populations.

6.1 Microcavité optique

Une microcavité (MC) optique est composée de deux miroirs parallèles séparés par une distance micrométrique L_c , de façon à former une résonance de type Fabry-Perot lorsque $L_c = (2m + 1)\lambda_c/2$, où λ_c est la longueur d'onde et m un entier. Par interférence constructive dans la microcavité, la lumière est confinée sur des temps pouvant atteindre plusieurs dizaines de picosecondes [90]. On peut alors définir le facteur de qualité Q

décrivant l'amplitude de ce confinement [91]

$$Q = \frac{\lambda_c}{\Delta\lambda_c} \simeq \frac{\pi(R_1R_2)^{1/4}}{1 - (R_1R_2)^{1/2}}, \quad (6.1)$$

avec $\Delta\lambda_c$ la largeur de la résonance et R_1 et R_2 la réflectance des miroirs. Typiquement, des miroirs de Bragg diélectriques (DBR pour *Distributed Bragg Reflector*) permettront de maximiser Q en s'approchant le plus possible de la condition $R_1 = R_2 \sim 1$. La figure 6.1a illustre le profil d'une cavité formée de DBR, soit un assemblage de couches minces d'épaisseur $\lambda_{DBR}/4$ et d'indice de réfraction alternant entre n_1 et n_2 . Via l'interférence constructive sur un nombre $2N$ de couches (soit N bicouches), la réflectance d'un DBR sera quasi parfaite pour des longueurs d'onde dans la région de λ_{DBR} , souvent choisie pour concorder avec λ_c . À incidence normale, elle prendra la forme [92]

$$R_{1,2} \approx 1 - 4 \frac{n_0}{n_s} \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{2N}, \quad n_2 < n_1, \quad (6.2)$$

où n_0 et n_s sont les indices des matériaux aux limites du DBR (air et cavité ou cavité et substrat). Ainsi, pour un grand nombre de couches, le second terme est faible et $R_{1,2}$ s'approche de l'unité pour des longueurs d'onde proches de λ_{DBR} .

La figure 6.1b montre une courbe de réflectance typique pour une microcavité $\lambda/2$ composée de DBR à 18 et 21 bicouches (voir Fig. 6.1c). La région à haute réflectivité entre ~ 720 et ~ 810 nm, communément appelée la *stopband*, est l'endroit où les miroirs diélectriques sont hautement efficaces. Le mode de la cavité, visible à $\lambda \approx 765$ nm, permet la transmission de la lumière à travers la structure sur une mince gamme de longueurs d'onde. À la figure 6.1c, on voit que le champ électrique est fortement amplifié à la position de la microcavité, son amplitude augmente d'un facteur ~ 20 par rapport à l'amplitude incidente (à $z = 0$) [91].

Les microcavités étant habituellement planaires, la lumière est confinée dans la direction perpendiculaire à la microcavité, mais est libre de se propager dans le plan parallèle

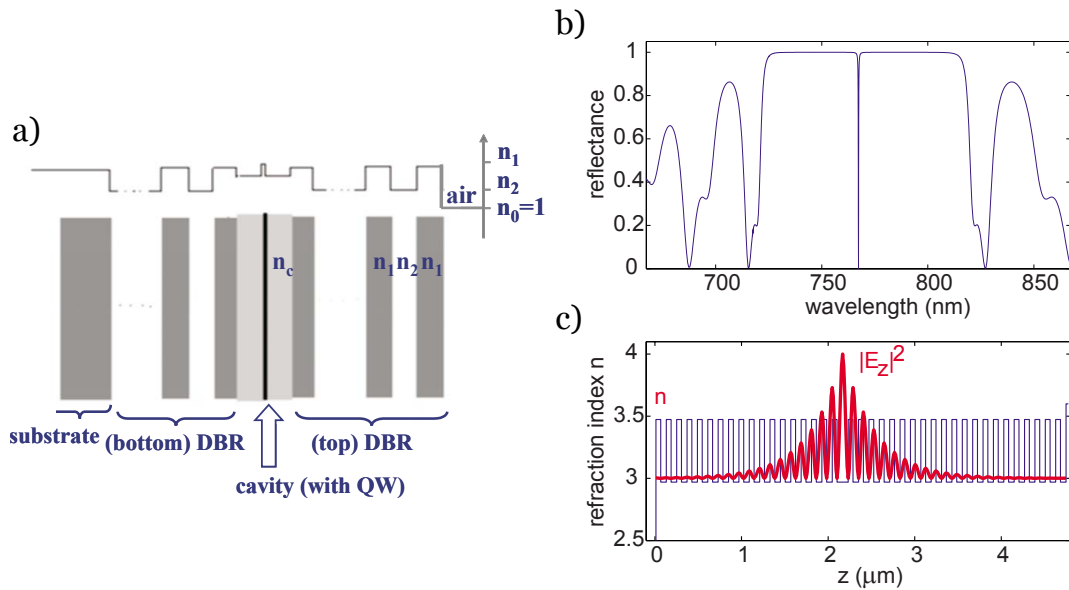


Figure 6.1 : (a) Schéma d'une microcavité optique contenant un puits quantique (QW). L'alternance de multiples couches $\lambda/4$ d'indice de réfraction n_1 et n_2 forme deux miroirs diélectriques (DBR). Au centre, une couche d'épaisseur $\lambda_c/2$ et d'indice n_c correspond à la cavité (gris pâle). (b) Courbe de réflectance typique d'une microcavité sans milieu actif. Les miroirs diélectriques ont une transmission très faible entre ~ 720 et ~ 810 nm, correspondant à la *stopband*. Le mode de la cavité est visible à $\lambda \approx 765$ nm. (c) Intensité du champ électrique (rouge) dans une microcavité. La courbe bleu représente le profil spatial de l'indice de réfraction. Le champ est fortement amplifié à la position de la couche $\lambda_c/2$ et s'étend de part et d'autre à l'intérieur des miroirs diélectriques. Figures tirées de [91].

à celle-ci. La relation de dispersion d'un photon dans la cavité s'écrit donc

$$E_{PH} = \frac{\hbar c}{n_c} \sqrt{k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2} = \frac{\hbar c}{n_c} \sqrt{\left(\frac{2\pi n_c}{\lambda_c}\right)^2 + k_{\parallel}^2}, \quad (6.3)$$

avec k_{\perp} et k_{\parallel} les vecteurs d'onde perpendiculaire et parallèle au plan de la cavité et n_c l'indice de réfraction dans la cavité. Pour $k_{\perp} \gg k_{\parallel}$, on trouve une dispersion quadratique qui permet de définir une masse effective m_{PH} pour la cavité [91]

$$E_{PH} \approx E_{PH}(k_{\parallel} = 0) + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_{PH}}, \quad (6.4)$$

$$m_{PH} = \frac{n_c^2}{c^2} E_{PH}(k_{\parallel} = 0). \quad (6.5)$$

Cette masse effective est habituellement faible, de l'ordre de 10^{-5} fois la masse de l'électron. Enfin, par conservation de l'énergie et de l'impulsion, l'angle d'incidence (ou d'émission) θ d'un photon sur la cavité déterminera k_{\parallel} . Pour le cas $k_{\perp} \gg k_{\parallel}$, on a [91]

$$k_{\parallel} \approx \frac{2\pi}{\lambda_c} \theta, \quad (6.6)$$

ce qui permettra d'imager la relation de dispersion en résolvant angulairement l'émission, ou bien d'exciter la MC à un angle précis pour atteindre un k_{\parallel} désiré.

6.2 Polariton de microcavité

Lorsqu'un matériau actif est inséré dans la cavité, soit un matériau absorbant à des longueurs d'onde proches de λ_c , on pourra voir l'apparition de nouveaux états hybrides. Habituellement, dans les MC inorganiques, on insèrera un ou plusieurs puits quantiques aux endroits où le champ électrique est maximal dans la cavité (comme à la figure 6.1). L'excitation optique de ces puits génère un exciton de type Wannier-Mott, où le confinement dans une direction permet d'augmenter l'énergie de liaison entre l'électron et le trou, augmentant ainsi la force d'oscillateur par rapport au cas volumique [91]. Une autre approche, abordée à la section 6.5, est d'utiliser un matériau organique sans confi-

nement, où l'exciton est de type Frenkel et a donc une énergie de liaison et une force d'oscillateur beaucoup plus grande que le cas inorganique [93]. Dans les deux cas, la masse effective de l'exciton est minimalement 10^4 fois plus grande que celle des photons dans la microcavité. La dispersion de l'exciton sera donc très faible par rapport à celle de la MC et prendra la forme $E_{EX}(k_{\parallel}) \approx E_{EX}(k_{\parallel} = 0)$. De plus, tant que la densité des excitons sera faible, soit que la distance inter-exciton moyenne est significativement plus grande que leur rayon de Bohr, on pourra considérer l'exciton comme un boson composite [91].

Le couplage fort entre le photon confiné dans la microcavité et l'exciton peut être modélisé par un système simple d'équations de Schrödinger où les fonctions d'onde du photon Ψ_{PH} et de l'exciton Ψ_{EX} sont couplées [94]

$$i\hbar\partial_t \begin{pmatrix} \Psi_{PH} \\ \Psi_{EX} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{PH}(k_{\parallel}) & \Omega/2 \\ \Omega/2 & E_{EX} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{PH} \\ \Psi_{EX} \end{pmatrix}. \quad (6.7)$$

Le paramètre Ω décrit la force du couplage exciton-photon et dépend notamment de la force d'oscillateur de l'exciton et de l'amplitude du champ électrique du photon dans la cavité. On trouve alors deux nouveaux modes propres, nommés polariton bas (LP) et polariton haut (UP), dont l'énergie prend la forme

$$E_{UP,LP}(k_{\parallel}) = \frac{1}{2}(E_{EX} + E_{PH}(k_{\parallel})) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Omega^2 + (E_{EX} - E_{PH}(k_{\parallel}))^2}. \quad (6.8)$$

Dans ce régime, les excitations du système sont des quasi-particules formées par la superposition cohérente d'un photon et d'un exciton

$$\Psi_{LP} = X(k_{\parallel})\Psi_{EX} + C(k_{\parallel})\Psi_{PH} \quad (6.9)$$

$$\Psi_{UP} = -C(k_{\parallel})\Psi_{EX} + X(k_{\parallel})\Psi_{PH}, \quad (6.10)$$

avec $X(k_{\parallel})$ et $C(k_{\parallel})$ les coefficients de Hopfield décrivant la fraction photonique et excitonique de chaque polariton [95]. Ces derniers respectent $|X(k_{\parallel})|^2 + |C(k_{\parallel})|^2 = 1$ et

s'expriment comme

$$|X(k_{\parallel})|^2 = \frac{1}{2} + \frac{E_{EX} - E_{PH}(k_{\parallel})}{2\sqrt{(E_{EX} - E_{PH}(k_{\parallel}))^2 + \Omega^2}}, \quad (6.11)$$

$$|C(k_{\parallel})|^2 = \frac{1}{2} - \frac{E_{EX} - E_{PH}(k_{\parallel})}{2\sqrt{(E_{EX} - E_{PH}(k_{\parallel}))^2 + \Omega^2}}. \quad (6.12)$$

Enfin, on peut définir le désaccord (*detuning*) entre les niveaux énergétiques de la cavité et de l'exciton via $\delta = E_{PH}(k_{\parallel} = 0) - E_{EX}$. La figure 6.2 illustre les relations de dispersion et les coefficients de Hopfield pour différents désaccords. Pour $\delta = 0$ (Fig. 6.2b), les polaritons haut et bas à $k_{\parallel} = 0$ sont une combinaison à part égale d'un exciton et d'un photon. À $|k_{\parallel}| > 0$, les coefficients varient et se rapprochent d'un exciton et d'un photon «pur». Pour un désaccord positif (Fig. 6.2a), les courbes de dispersion et les coefficients gardent un caractère plus près du photon ou de l'exciton sur toute la branche. Au contraire, un désaccord négatif (Fig. 6.2c) produit un anticroisement des niveaux, caractéristique du régime de couplage fort, menant à un échange entre une fraction majoritairement photonique et excitonique le long des branches UP et LP. À l'anticroisement, on a $E_{UP} - E_{LP} = \Omega$. On s'intéressera particulièrement aux désaccords négatifs, où le LP retient notamment la faible masse effective du photon pour $|k_{\parallel}| \sim 0$.

Il est important de distinguer les régimes de couplage faible, lorsque l'exciton et le photon sont les états propres du système, et de couplage fort associé aux polaritons. Pour ce faire, on doit comparer les taux de relaxation du photon γ_{PH} et de l'exciton γ_{EX} à l'amplitude du couplage Ω . Le temps de vie de l'exciton étant relativement long (~ 1 ns), c'est le temps de vie du photon dans la cavité ($\sim 1 - 10$ ps) qui va principalement limiter le couplage dans les MC inorganiques. Un temps de vie fini se reflète dans la relation de dispersion par un élargissement énergétique des bandes. On peut d'ailleurs décrire les taux de relaxation des polaritons via leurs parties photonique et excitonique [91]

$$\gamma_{LP} = |C|^2 \gamma_{PH} + |X|^2 \gamma_{EX} \quad (6.13)$$

$$\gamma_{UP} = |X|^2 \gamma_{PH} + |C|^2 \gamma_{EX}. \quad (6.14)$$

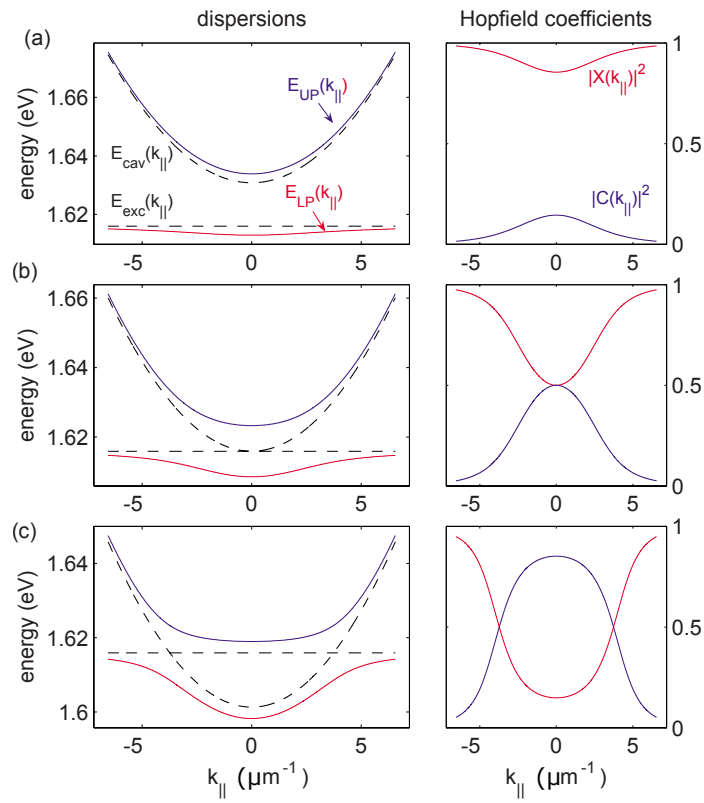


Figure 6.2 : Relations de dispersion (gauche) et coefficients de Hopfield (droite) des polaritons bas (rouge) et hauts (bleu) pour des désaccords (a) $\delta = \Omega$, (b) $\delta = 0$ et (c) $\delta = -\Omega$. La dispersion du photon et de l'exciton est indiquée par les traits pointillés. Figure tirée de [91].

L'expression 6.7 est valide dans le régime de couplage fort, où le taux d'échange cohérent d'énergie entre le photon et l'exciton est significativement plus grand que les taux de décohérence et de relaxation des photons et des excitons. On peut montrer que cette condition correspond à $\Omega \gg |\gamma_{PH} - \gamma_{EX}|$ [91, 96]. Un anticroisement des branches photonique et excitonique apparaît alors et les polaritons forment les états propres du système. Au contraire, dans le régime de couplage faible ($\Omega \lesssim |\gamma_{PH} - \gamma_{EX}|$), la largeur énergétique des bandes provoque la dégénérescence des niveaux LP et UP au croisement et on retrouve un système équivalent aux états purement excitonique et photonique.

Pour atteindre le régime de couplage fort, on voudra minimiser $|\gamma_{PH} - \gamma_{EX}|$ et maximiser Ω en augmentant la force d'oscillateur de l'exciton et le facteur de qualité de la cavité. Un Q élevé augmente le confinement du champ électrique dans la cavité, ce qui augmente Ω et, par le fait même, diminue γ_{PH} . Le choix du matériau actif et les procédés de fabrication de la microcavité sont donc déterminants.

6.3 Condensation de polaritons

La condensation de Bose-Einstein est un phénomène bien connu en physique statistique. Un gaz de bosons identiques de densité n_c refroidi sous une certaine température critique T_c effectuera une transition de phase, caractérisée par une occupation macroscopique du plus bas niveau d'énergie. La condensation de Bose-Einstein a été réalisée expérimentalement pour la première fois en 1995 dans un gaz de rubidium [97]. Une température de 170 nK a dû être atteinte afin d'observer la transition de phase.

En 1996, les travaux théoriques de Imamoglu et coll. [98] ont suggéré qu'une condensation Bose-Einstein de polaritons était possible à des températures beaucoup plus élevées, rendant plus facilement accessible l'étude de cette transition de phase. De plus, ces travaux ont montré qu'une telle transition produirait une émission de lumière cohérente, les photons s'échappant de la cavité héritant de la cohérence macroscopique du condensat. On obtient alors un *laser à polaritons*, où la production de lumière cohérente ne nécessite pas une inversion de population comme dans un laser conventionnel [99]. En 2006, Kasprzak et coll. [100] ont réalisé la première condensation de pola-

ritons à une température de 5 K dans une microcavité à base de CdTe. Depuis, plusieurs phénomènes fascinants ont été observés dans les microcavités à polaritons, dont la superfluidité [101], la présence de vortex [102] et l'apparition de solitons [103]. Parallèlement, des efforts pour augmenter la température critique de la transition ont mené au premier laser à polaritons fonctionnant à température pièce [93] et à une condensation à température pièce [104] via l'utilisation de matériaux organiques. Les polaritons de microcavité forment donc un système expérimental facilement accessible pour explorer les théories fondamentales des gaz de bosons. Surtout, on ouvre la voie à de nouvelles applications technologiques, comme un laser à polariton à faible seuil [105], des réseaux logiques entièrement optiques [106] ou des simulateurs quantiques à base de polaritons [107, 108].

Condensat 2D

La condensation de polaritons a toutefois des différences majeures avec le cas traditionnel du condensat de Bose-Einstein, soit un gaz de bosons non interagissants 3D à l'équilibre. D'abord, la microcavité forme un système 2D, rendant la condensation possible seulement si le système a une taille finie. La densité critique n_c où le gaz de polaritons condense diffère du cas 3D, un système 2D de taille $L \times L$ à température T aura une densité critique de forme [91]

$$n_c(T) = \frac{2}{\lambda_T^2} \ln \left(\frac{L}{\lambda_T} \right), \quad (6.15)$$

où $\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie pour une particule de masse m . De façon pratique, le système aura toujours une taille finie, définie par la taille du faisceau d'excitation ou du puits de potentiel utilisé pour localiser les polaritons. On retrouvera ainsi des propriétés similaires au cas 3D, dont l'occupation macroscopique de l'état fondamental et l'apparition d'une cohérence spontanée, comme illustrées dans les mesures de Kasprzak et coll. [100] aux figures 6.3a-b. À basse puissance d'excitation, donc à faible densité, l'émission provient de l'ensemble de la branche LP. Au delà d'une puissance critique P_{thr} , la condensation a lieu et l'émission provient presque exclusive-

ment du plus bas niveau d'énergie, à $k_{\parallel} = 0$. La condensation est accompagnée d'une variation supra-linéaire de l'émission en fonction de la puissance d'excitation, causée par la stimulation bosonique vers l'état fondamental, ainsi que de l'apparition spontanée d'une cohérence macroscopique.

On peut noter que, tant dans le cas 3D que 2D, la densité critique dépend de la masse effective du boson. À densité équivalente, la température critique d'un gaz de polaritons sera beaucoup plus élevée que celle d'un gaz d'atomes, puisque la masse effective du LP à $k_{\parallel} = 0$ est environ 10^9 fois plus faible que celle d'un atome. C'est donc la partie photonique du polariton qui permet d'accéder à la transition de phase à haute température.

En plus de la condensation Bose-Einstein, une autre transition unique aux systèmes 2D, la transition Berezinskii–Kosterlitz–Thouless (BKT), joue un rôle important dans les microcavités à polaritons. Cette dernière est caractérisée par la formation spontanée de paires de vortex qui permettent de conserver une cohérence quasi-macroscopique et préserver la superfluidité des polaritons en deçà d'une certaine température critique [109]. La nature de cette transition et son interdépendance avec la condensation Bose-Einstein ne sont toutefois pas bien comprises jusqu'à maintenant. Les microcavités à polaritons forment donc une avenue intéressante pour en apprendre d'avantage sur ces transitions de phase quantiques 2D [91].

Condensat hors-équilibre

Une autre différence majeure avec le condensat de Bose-Einstein traditionnel est que le gaz de polaritons est généralement hors-équilibre. En effet, le condensat est continuellement pompé par le laser d'excitation et les polaritons s'échappent rapidement de la cavité dû au court temps de vie du photon. La figure 6.4 illustre les mécanismes en jeu pour peupler et dépeupler le condensat. Ces derniers seront différents selon le type d'excitation. D'abord une excitation non-résonante, à plus haute énergie que les branches LP et UP, créera rapidement un «réservoir d'excitons», soit des polaritons bas à $k_{\parallel} \gg 0$. L'accumulation de ces excitons est notamment causée par la diminution de la fraction excitonique (X) du polariton en s'approchant du bas de la bande, réduisant la probabi-

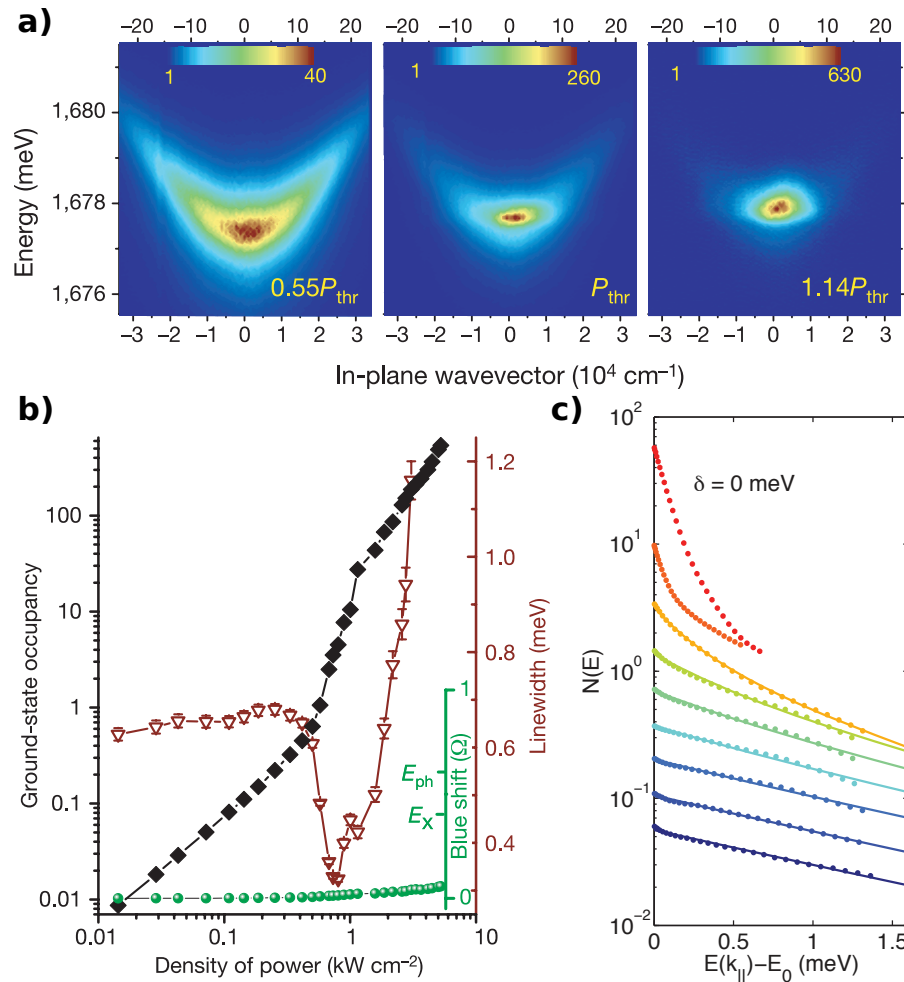


Figure 6.3 : Condensation de polaritons dans une microcavité (a)-(b) à base de CdTe [100] et (c) à base de GaAs [90]. En (a), l'émission de la branche LP est représentée pour différentes puissances d'excitation. Sous la puissance seuil P_{thr} , l'émission provient de l'ensemble de la branche LP. Au dessus du seuil, l'émission provient majoritairement de $k_{||} = 0$. (b) La condensation est accompagnée d'une augmentation supra-linéaire de l'émission (noir) et d'une réduction de la largeur de bande (rouge). La position énergétique du pic $k_{||} = 0$ subit un léger décalage vers le bleu (points verts). (c) Dans une microcavité à très haut facteur de qualité ($Q \sim 320\,000$), il est possible d'obtenir une distribution thermalisée de polaritons. L'occupation de la branche LP pour différentes puissances d'excitation (points) adopte une distribution de Bose-Einstein (lignes pleines) comme à l'équation 6.16. Figures tirées de [100] et [90].

lité de diffusion avec les phonons. Ne pouvant plus dissiper efficacement leur énergie, la relaxation des polaritons connaît un goulot d'étranglement menant à l'accumulation des excitons dans le réservoir [110]. Pour relaxer du réservoir vers $k_{\parallel} = 0$ et créer un condensat, l'interaction polariton-phonon jouera tout de même un rôle. La diffusion paramétrique polariton-polariton, où deux polaritons d'énergie $E(k_p)$ sont diffusés élastiquement vers les états $E(2k_p)$ et $E(0)$, contribuera aussi à la thermalisation [100]. Une fois à $k_{\parallel} = 0$, un polariton participant au condensat aura un temps de vie limité par la qualité de la MC ($\sim 1-10$ ps). En s'échappant de la cavité, il produit une émission cohérente. Malgré un dépeuplement rapide du condensat par les pertes optiques, ce dernier est constamment peuplé par le réservoir d'excitons, qui a un temps de vie long (~ 1 ns) par rapport aux constituants du condensat. On comprend donc la nature hors-équilibre de la condensation. Il est loin d'être garanti que les mécanismes de thermalisation sont assez rapides ou efficaces pour atteindre un état d'équilibre lors du temps de vie du polariton. L'occupation $N(E)$ des niveaux ne suivra donc pas nécessairement une distribution de Bose-Einstein, définissant l'équilibre thermodynamique

$$N(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1}, \quad (6.16)$$

avec μ le potentiel chimique et $E = E(k_{\parallel}) - E(k_{\parallel} = 0)$.

On distinguera deux régimes. D'abord, si le gaz de polaritons n'est pas thermalisé, mais produit quand même une occupation macroscopique du niveau $k_{\parallel} = 0$ et une émission cohérente, on pourra parler d'un laser à polaritons ou, par abus de langage, d'un condensat. Si le gaz est thermalisé, on aura un condensat de Bose-Einstein dans le sens strict du terme. C'est notamment le cas dans les travaux de Sun et coll. [90] (Fig. 6.3c), où une microcavité à très haut Q permet une thermalisation complète avant que le polariton puisse s'échapper de la cavité. L'occupation de la branche LP suit alors une statistique de Bose-Einstein (équation 6.16).

À la figure 6.4, on montre qu'il est aussi possible d'exciter de façon résonante les branches LP et/ou UP, et même d'exciter un vecteur d'onde précis en choisissant l'angle d'excitation. De cette façon, on diminue significativement la population du réservoir

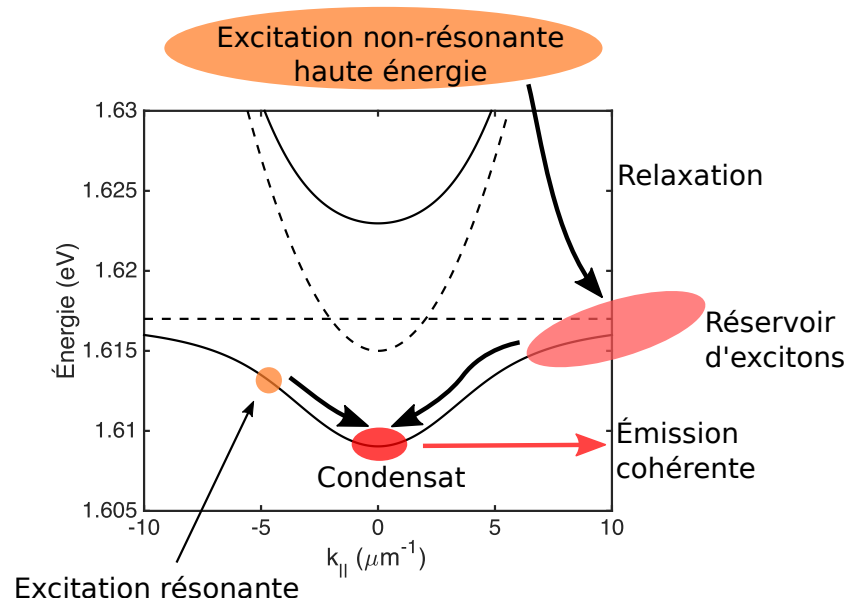


Figure 6.4 : Mécanismes de relaxation des polaritons. Une excitation non-résonnante crée un réservoir d'excitons à grands $k_{||}$. Ce dernier relaxe vers $k_{||} \sim 0$ pour former le condensat de polaritons. Des fuites de la MC mènent alors à une émission cohérente. Une excitation résonnante, à un angle et une énergie précise, permet de générer directement une population de polaritons. Figure inspirée de [100].

d'excitons, qui peut affecter la dynamique des polaritons.

Bosons composites

Un autre aspect à considérer est la nature même du polariton. Étant un boson composite, le polariton n'est pas stable sous toutes les conditions. Pour des températures plus élevées que l'énergie de liaison de l'exciton, ce dernier se dissocie en porteurs libres et le polariton n'est plus une quasi-particule valide. Un effet similaire se produit à haute densité, dite densité de Mott, où l'interaction électron-trou est écrantée par les autres excitons. Il en résulte une diminution de l'énergie de liaison qui diminue la force du couplage Ω et, ultimement, dissocie l'exciton [96, 106]. Une autre conséquence des interactions exciton-exciton est l'élargissement homogène de la transition excitonique, qui peut mener à un passage vers le régime de couplage faible lorsque $\Omega \simeq \gamma_{EX}$ [96, 111]. Ici aussi, le polariton n'est plus un boson composite valide.

Bosons interagissants

Finalement, contrairement à la condensation de Bose-Einstein traditionnelle, l'interaction entre polaritons peut jouer un rôle important. C'est ce qui rend la physique des polaritons si unique [106]. Le caractère excitonique du polariton permet la thermalisation (partielle ou totale) du gaz par interactions avec les phonons ou via la diffusion paramétrique polariton-polariton [100]. L'interaction répulsive entre les excitons de même spin est aussi responsable d'un décalage vers le bleu des niveaux LP et UP en fonction de la densité de polaritons (voir Fig. 6.3b). Principalement causée par la structure fermionique sous-jacente à l'exciton, cette interaction provient du terme d'échange et du remplissage de l'espace de phase [91, 96]. Elle procure une non-linéarité que l'on peut exploiter pour contrôler le gaz de polaritons en agissant comme un potentiel externe. En excitant de façon non-résonnante la MC, on générera majoritairement des excitons (polaritons bas à $k_{\parallel} \gg 0$) peu mobiles et avec un long temps de vie. L'interaction entre ces excitons renormalisera localement les niveaux d'énergie et augmentera l'énergie du polariton de façon proportionnelle à la densité d'excitons $n_{EX}(x,y)$ [91]. Les polaritons

présents (à $k_{\parallel} \sim 0$), beaucoup plus mobiles et avec un temps de vie court, ressentiront donc le gradient d'énergie causé par $n_{EX}(x,y)$ comme un potentiel statique. Il sera alors possible de créer un potentiel harmonique pour le gaz de polaritons [112], ou bien de créer un piège à polaritons en utilisant un profil spatial en forme d'anneau pour le laser d'excitation [113].

Les microcavités à polaritons sont donc des systèmes très riches à étudier. Les mécanismes physiques sont, à ce jour, généralement bien compris, mais certaines questions demeurent, notamment sur la façon d'améliorer la thermalisation des polaritons dans divers matériaux afin de permettre une condensation malgré un temps de vie du photon relativement court.

6.4 Imagerie de Fourier des polaritons

Afin d'étudier la dynamique des polaritons dans notre laboratoire, un système d'imagerie de Fourier a été construit, permettant d'observer directement la dispersion des polaritons. Le système expérimental est illustré à la figure 6.5. Une microcavité est montée sur une platine de positionnement à trois axes dans un cryostat à doigt froid (Attocube attoDRY 700) permettant d'atteindre une température de 4 K. Un objectif à grande ouverture numérique ($NA=0.95$) permet de focaliser le laser d'excitation sur la MC et de collecter l'émission. Via les propriétés des lentilles en optique géométrique, on peut montrer que tous les rayons lumineux émis de la MC à un angle précis seront imagés en un point dans le plan de Fourier de l'objectif, soit le plan focal arrière. Puisqu'il y a une correspondance directe entre l'angle d'émission du photon et le vecteur d'onde k_{\parallel} (ici exprimé selon k_x et k_y) du polariton dans la MC, imager le plan de Fourier (lentilles L_2 et L_3) permet d'observer l'espace des vecteurs d'onde. La fente d'entrée du spectromètre est utile pour isoler spatialement la composante selon l'axe k_y (soit à $k_x \sim 0$) de l'émission. Le spectromètre (Princeton Instruments SP2300i, 30 cm, réseau à 1200 lignes/mm) disperse l'émission pour une détection avec une CCD intensifiée (ICCD). Ainsi, il y aura une correspondance directe entre le signal au pixel (x_i, y_j) sur le détecteur et l'intensité de l'émission à (E, k_y) , l'axe x montrant la dispersion en énergie et

l'axe y montrant le vecteur d'onde k_y via l'imagerie de Fourier. De plus, la ICCD (La-Vision PicoStar) permet de résoudre temporellement l'émission avec une résolution de 200 ps. Les dispersions de la figure 6.10 ont notamment été acquises de cette façon.

L'imagerie conventionnelle, dans l'espace réel, peut s'effectuer en retirant la lentille L_2 du parcours optique. En imagerie de Fourier, l'image réelle est reproduite entre L_2 et L_3 (plan réel). On pourra alors y placer un filtre spatial pour sélectionner l'émission provenant d'une zone restreinte sur la cavité tout en imageant l'espace des vecteurs d'onde. Enfin, il sera possible d'exciter la MC avec un angle choisi en focalisant le laser d'excitation sur un point du plan de Fourier (lentille L_1). Ainsi, notre système d'imagerie permet d'exciter et de collecter l'émission des polaritons sur des angles de $\pm 50^\circ$, cette valeur étant principalement limitée par l'ouverture numérique de l'objectif.

6.5 Dynamique de microcavités organiques

Le système d'imagerie de Fourier a été utilisé pour étudier la population de la branche LP dans une MC organique, en collaboration avec le groupe du Prof. David G. Lidzey de l'université de Sheffield [114]. Le matériau actif de cette cavité est un colorant moléculaire fluorescent (BODIPY-Br : bore-dipyrométhène substitué au brome) dispersé dans une matrice transparente à base de polystyrène (voir figure 6.6a). L'exciton de cette molécule a une énergie de liaison et une force d'oscillateur beaucoup plus grandes que dans les matériaux inorganiques, rendant envisageable la condensation de polaritons à température pièce. La largeur relativement faible de l'émission et de l'absorption ainsi qu'une forte efficacité quantique en PL sont d'autres caractéristiques prometteuses pour l'étude de ce matériau en régime de couplage fort.

Ces travaux ont révélé que la branche LP est majoritairement peuplée par un mécanisme de pompage radiatif lié à des excitons faiblement couplés à la MC. Un processus similaire a été évoqué pour décrire la population de polaritons dans des microcavités à base d'anthracène cristallin [93, 115]. Ce mécanisme diffère de ceux habituellement présents dans les microcavités inorganiques (figure 6.4).

D'abord, la PL et l'absorption d'un film de BODIPY-Br dispersé dans du polysty-

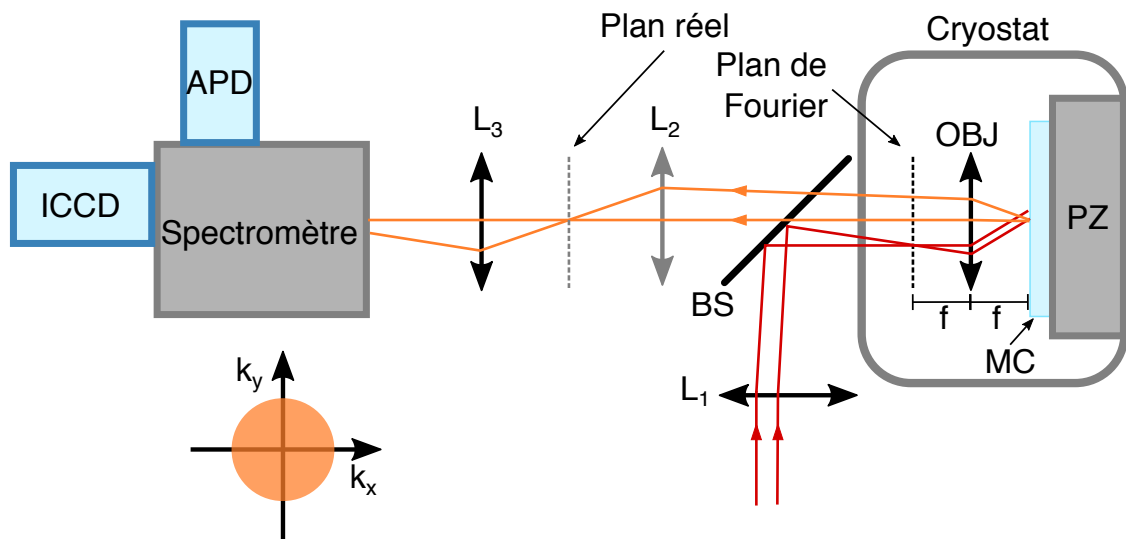


Figure 6.5 : Imagerie de Fourier pour une microcavité optique. L_1 , L_2 , L_3 : Lentilles convergentes, BS : Séparateur de faisceau 50-50, OBJ : Objectif de microscope à grande ouverture numérique, MC : microcavité optique, PZ : Platine de positionnement piézo-électrique à trois axes, APD : Photodiode à avalanche pour les mesures en spectroscopie 2D, ICCD : Caméra CCD intensifiée pour l'imagerie et la spectroscopie résolue en temps. La lentille L_1 focalise le faisceau d'excitation sur le plan de Fourier de l'objectif et permet l'excitation à un angle contrôlé. La MC est située au plan focal de l'objectif à une distance f , plaçant le plan de Fourier à une distance f de l'autre côté de l'objectif. Les lentilles L_2 et L_3 imagent le plan de Fourier en émission sur la fente d'entrée du spectromètre. Retirer L_2 permet d'imager la surface de la microcavité (espace réel).

rène avec un ratio par masse de 1 :10 sont illustrées à la figure 6.6c. À température pièce, le pic 0–0 à 550 nm est associé à l'émission d'un monomère de BODIPY-Br et l'épaule à 580 nm provient de la réplique 0–1 ainsi que de l'émission d'un excimère ¹. À basse température, l'émission est décalée vers le rouge et provient principalement de l'excimère [114].

Ce matériau actif a été utilisé par Richard T. Grant à l'université de Sheffield afin de fabriquer une série de microcavités avec des désaccord δ différents (en variant l'épaisseur du film). Un premier type de structure, dit DBR-DBR, a été fabriqué avec des miroirs diélectriques formés d'une alternance de couches Nb_2O_5 et SiO_2 pour une réflectivité maximale à 540 nm. Un film de BODIPY-Br a été inséré entre des DBR à 12 et 10 bicouches. Les cavités avaient alors un facteur de qualité $Q \sim 200$. Une seconde structure, de type DBR-métal, a été fabriquée avec un miroir de 200 nm d'argent d'un côté et un miroir diélectrique SiO_2/Si_3N_4 de l'autre. Dans ce cas, on obtenait $Q \sim 150$. Les facteurs de qualité étant semblables, il a été possible d'utiliser des résultats provenant des deux types de structure pour comprendre la dynamique des polaritons. La figure 6.6b montre un ajustement de l'équation 6.8 sur les minima de réflectivité d'une MC de type DBR-métal en fonction de l'angle d'observation. L'anticroisement à $\sim 50^\circ$ montre que la MC est en régime de couplage fort, comme c'est le cas pour l'ensemble des cavités étudiées. Pour cette MC, on extrait un couplage lumière-matière $\Omega = 79$ meV et un désaccord $\delta = -220$ meV.

À la figure 6.7, on peut voir la dispersion de deux cavités acquises avec le système d'imagerie en espace de Fourier. Les MC ont été excitées de façon non-résonante par une impulsion à 343 nm (3,62 eV), générée par la troisième harmonique d'un laser femtoseconde Yb :KGW (voir section 3.2.1). Pour la microcavité à désaccord $\delta = -106$ meV (figures 6.7c-d), l'émission provient exclusivement du bas de la bande LP et ne varie pas en fonction de la température entre 298 et 4 K. Pour une cavité à plus grand désaccord négatif ($\delta = -290$ meV, figures 6.7a-b), l'émission varie significativement entre 298 et 4 K. À température pièce, la population de polaritons est distribuée uniformément le long

¹ Le BODIPY-Br peut s'arranger en empilement $\pi - \pi$, comme on l'a vu pour le P3HT, et former des agrégats de type H et J. Ici, des mesures d'excitation de photoluminescence ont permis d'exclure ces types d'agrégation, mais un excimère, soit l'émission d'un dimère stabilisé par une excitation, a pu être identifié.

de la branche LP, tandis qu'à 4 K l'émission provient des états à $> 30^\circ$, correspondant aux états les plus près du réservoir d'excitons. La relaxation des polaritons semble donc inefficace dans cette situation. On peut noter que la faible émission parabolique, dont le minimum est à $\sim 2,0$ eV, correspond à des fuites de lumière en dehors de la *stopband* des DBR.

L'émission résolue en temps a pu être mesurée avec notre système d'imagerie. Tant à 4 K qu'à température pièce, on trouve que la dynamique de l'émission d'une MC est similaire à celle d'un film contrôle de BODIPY-Br. Les états le long de la branche LP sont donc peuplés relativement lentement par le réservoir d'excitons et la cavité ne modifie pas significativement la dynamique du BODIPY-Br.

Afin d'expliquer la dépendance en énergie et en température de l'occupation de la branche LP, un modèle théorique a été développé par Dr. Paolo Michetti à la Technische Universität Dresden. D'abord, il a été tenté de modéliser la thermalisation des polaritons par l'absorption et l'émission de vibrations moléculaires, comme c'est le cas dans les MC à base d'agrégats J [116], mais ce mécanisme ne permettait pas de modéliser correctement l'émission pour tous les désaccords étudiés ($\delta = -80$ à -400 meV). Un autre mécanisme, le pompage radiatif avec des excitons faiblement couplés à la cavité, permet de bien décrire les observations expérimentales et indique même qu'il s'agit du mécanisme dominant pour peupler la branche LP. Ce modèle suppose que le réservoir d'excitons possède au moins deux transitions ; la transition 0–0 avec une grande force d'oscillateur qui est responsable du couplage fort avec la cavité et un exciton faiblement couplé, à plus basse énergie, qui pompe la branche LP en se recombinant. La figure 6.8 compare le modèle théorique avec des mesures de Richard T. Grant, effectuées en excitant les MC avec un laser continu à 405 nm. On voit que le modèle reproduit très bien l'émission sur une large gamme de désaccords δ et décrit bien les changements en température pour la cavité $\delta = -290$ meV. En comparant avec l'émission du film à la figure 6.6c, on peut associer l'exciton faiblement couplé du modèle à l'émission de l'excimère et du pic 0–1. L'apparente redistribution de l'émission en température est donc causée par la variation de l'émission de l'excimère en température et non par un processus de thermalisation des polaritons activé en température.

Cette étude met en évidence l'importance du pompage radiatif dans les MC organiques et suggère que des matériaux moléculaires à haut taux d'émission radiatif et à haute efficacité quantique en PL forment des candidats intéressants pour la condensation de polaritons [114]. Ce mécanisme de pompage n'est d'ailleurs pas unique au BODIPY-Br ou à l'anthracène. Des microcavités à base de pérylène produites dans notre groupe par Dr. Claudia Bazan présentent des caractéristiques très similaires.

6.6 Imagerie de Fourier d'une microcavité GaAs/AlGaAs

Pour la suite de ce chapitre, une microcavité à base de GaAs/AlGaAs, illustrée à la figure 6.9, a été étudiée. La croissance par épitaxie par jet moléculaire à partir d'un substrat de GaAs a été effectuée dans le groupe du Professeur Sven Höfling à l'université de Würzburg. Les DBR sont constitués de couches AlAs/AlGaAs et forment une cavité $\lambda/2$ contenant trois empilements de 4 puits quantiques de GaAs [117]. Ces empilements sont situés aux trois maxima centraux du champ électrique, qui s'étend de part et d'autre de la cavité à l'intérieur des DBR. Au total, 12 puits quantiques permettent d'augmenter le couplage effectif avec la lumière. Dû à une inhomogénéité spatiale lors de la croissance, l'épaisseur de la cavité varie, ce qui permet d'ajuster le désaccord δ en étudiant différentes régions de la cavité. Un film métallique composé de 3 nm de titane et 25 nm d'or a été ajouté par lithographie sur le dessus de la structure par la Professeur Na Young Kim de l'université de Waterloo. Ce film modifie légèrement la réflectivité du DBR supérieur et décale le mode de la cavité d'environ $+200\mu\text{eV}$, ce qui se reflète directement sur l'énergie des UP et LP [117–119]. En retirant une partie du film métallique ², on forme alors un potentiel effectif variant dans le plan de la cavité, les polaritons ayant une énergie plus faible dans les endroits sans film métallique. De cette façon, une série de réseaux ont été créés à la surface de la cavité pour étudier l'influence de divers potentiels périodiques sur la condensation de polaritons. On forme alors une structure de bande pour les polaritons, similaire à la structure de bande des cristaux, à la différence près que les bandes sont occupées par des bosons et non par des fermions. Dans un réseau

²En fait, on ne retire pas des portions du film, mais on choisit par lithographie de ne pas exposer certaines parties de la surface lors du dépôt métallique.

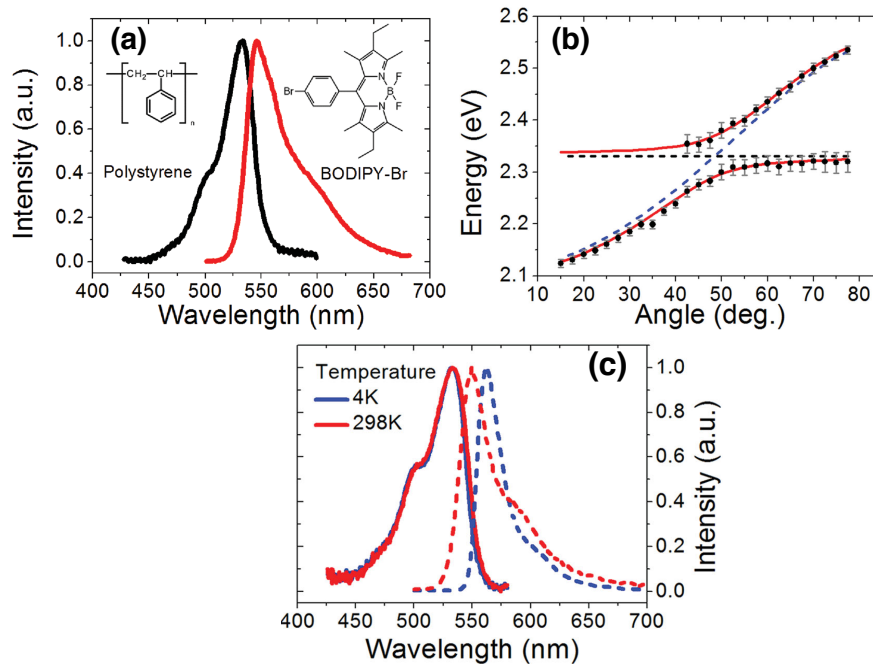


Figure 6.6 : (a) Absorption (noir) et PL (rouge) d'un film de BODIPY-Br (illustré à droite) dispersé dans une matrice de polystyrène (illustré à gauche) avec une ratio par masse de 1 :100. (b) Résonances polaritoniques dans un spectre de réflectivité en lumière blanche en fonction de l'angle d'observation (points noirs) pour une MC DBR-métal. L'ajustement des équations 6.8 (courbes rouges) permet d'extraire $\Omega = 79$ meV, $E_{PH}(k_{\parallel} = 0) = 2,11$ eV et $E_{EX} = 2,33$ eV. (c) Absorption et PL d'un film de BODIPY-Br dispersé dans du polystyrène (1 :10 par masse) à 4 et 298 K. Figures tirées de [114].

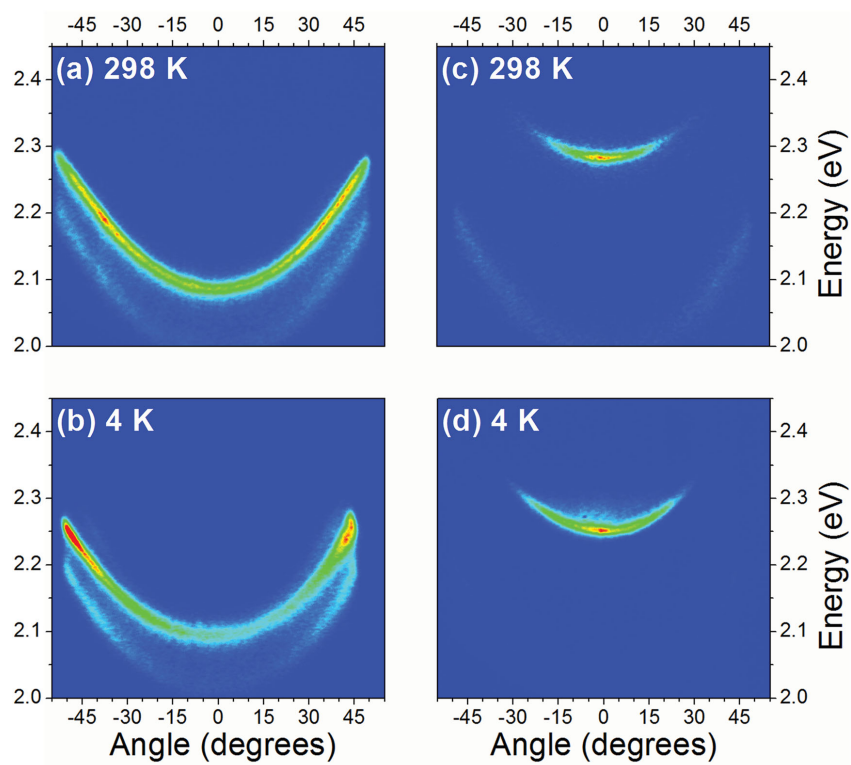


Figure 6.7 : Imagerie en espace de Fourier de microcavités à base de BODIPY-Br à 4 et 298 K. Pour un désaccord de $\delta = -290$ meV (a et b), la distribution de l'émission varie en température. Pour une cavité à $\delta = -106$ meV (c et d), l'émission est similaire à 4 et 298 K . Figure tirée de [114].

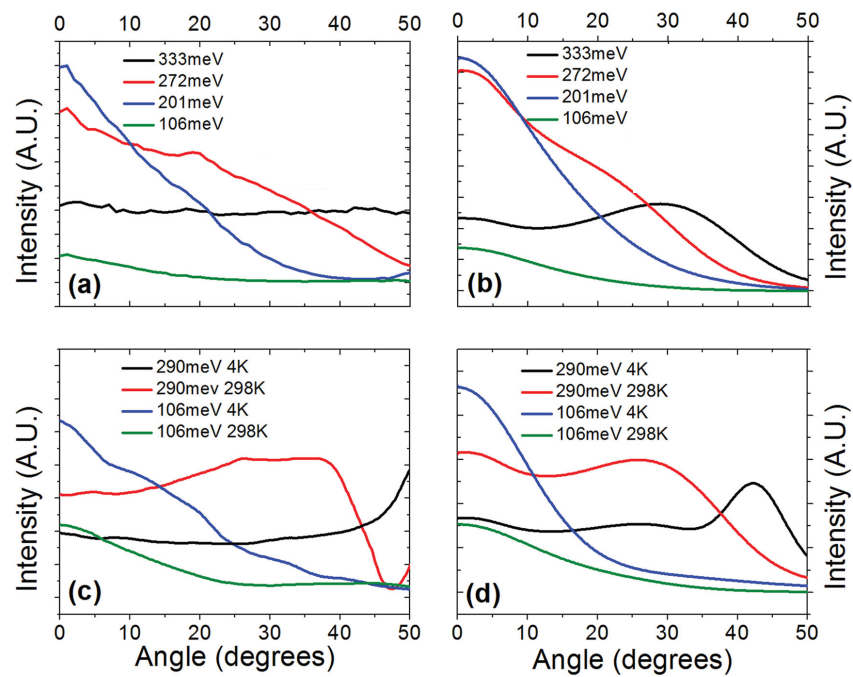


Figure 6.8 : Intensité d'émission mesurée et simulée en fonction de l'angle pour différentes microcavité BODIPY-Br. (a) Intensité mesurée pour quatre cavités DBR-DBR ayant un désaccord $\delta = -333, -272, -201$ et -106 meV. (b) Intensité simulée pour ces mêmes cavités en supposant un pompage radiatif. (c) Intensité mesurée à 4 et 298 K pour des cavités à $\delta = -290$ et -106 meV. (d) Simulations de l'émission des cavités montrées en (c). Figure tirée de [114].

carré, une condensation dans une bande à symétrie D a été démontrée [117]. La condensation de polaritons dans un réseau de Kagome, présentant le phénomène de frustration des spins dans les vrais matériaux, et dans un réseau triangulaire, avec une structure de bande contenant un point de Dirac, a aussi été réalisée [120, 121]. Lors de cette thèse, l'effet de ces réseaux n'a pas été exploré et l'excitation a toujours été effectuée à travers le film métallique. Il s'agit toutefois d'une avenue intéressante à explorer avec les techniques de spectroscopie ultrarapide présentées dans les sections qui suivent.

Des mesures de réflectivité en lumière blanche sur cette microcavité, effectuées dans le groupe du Prof. Kim, ont permis d'extraire un couplage $\Omega \approx 13,8$ meV et une énergie de l'exciton $E_{EX} \approx 1,617$ eV à basse température (~ 4 K). Nos mesures de l'émission en imagerie de Fourier (figure 6.10) concordent avec ces valeurs et permettent d'extraire des désaccords allant de $-6,4$ à $11,7$ meV. Pour ce faire, la cavité a été refroidie à 4 K et les branches UP et LP ont été excitées de façon résonante à $\sim 45^\circ$ par une impulsion de ~ 30 fs dérivée d'un NOPA (voir section 3.2.2). À basse puissance d'excitation (sous le seuil de condensation P_c), l'émission provenant de l'ensemble de la branche LP permet d'ajuster les équations 6.8 et extraire les paramètres de la MC.

Désaccord $\delta = -6,4$ meV

À la figure 6.11, la dispersion de la cavité à $\delta = -6,4$ meV est illustrée pour différentes puissances d'excitation. En haut d'une certaine puissance critique P_c ,³ l'émission provient presque exclusivement de l'état $k_{\parallel} = 0$. Au dessus du seuil, on remarque aussi une augmentation supra-linéaire de l'intensité d'émission en fonction de la puissance d'excitation (figure 6.11d), ainsi qu'une diminution de la largeur énergétique du pic (figure 6.11e), ce qui est associé à la condensation de polaritons. L'intensité d'émission commence à saturer à une puissance $P_{sat} \sim 3,5P_c$, où un second pic apparaît en émission à l'énergie du photon non couplé (figure 6.11c). Ce phénomène est communément associé à l'effet laser conventionnel, où une inversion de population est réalisée et l'émission

³Ici, $P_c \approx 2,0$ mW, mais cette valeur varie en fonction du désaccord et de l'angle d'excitation. De plus, l'impulsion d'excitation a une large bande s'étalant de $1,5$ à $1,7$ eV. Seulement une faible portion du spectre permet de pomper de façon résonante la cavité et une majorité de la puissance est réfléchie.

stimulée peuple l'état photonique à $k_{\parallel} = 0$ [122]. En augmentant la puissance d'excitation, l'interaction exciton-exciton augmente la largeur de bande de l'exciton et diminue sa force d'oscillateur, ce qui provoque un passage du régime de couplage fort vers le régime de couplage faible [123], où l'effet laser conventionnel prend le dessus. Sous le seuil P_{sat} , on peut voir à la figure 6.11e que l'émission à $k_{\parallel} = 0$ subit un décalage vers le bleu qui augmente de façon monotone avec la puissance d'excitation. Ce décalage, caractéristique de l'interaction entre les excitons, indique que le régime de couplage fort est maintenu pour $P_c < P < P_{sat}$, le condensat se maintenant à une énergie plus basse que le mode de cavité [100].

Les dispersions 6.11a-c sont acquises par la ICCD à un temps $\tau = 200$ ps après l'excitation, pour s'affranchir de la diffusion du laser d'excitation. Dû à la résolution temporelle de 200 ps, elles représentent donc l'émission intégrée dans une fenêtre allant de ~ 100 à ~ 300 ps après l'excitation. Pour $P = 90P_c$, on peut remarquer la présence de deux pics, soit l'émission provenant du mode de cavité et l'émission du condensat de polaritons. Il s'agit d'un effet dynamique, où la cavité initialement dans le régime de couplage faible passe vers le régime de couplage fort dans un temps plus court que la résolution temporelle de la ICCD. Dans la mesure, les deux régimes semblent donc co-exister, mais c'est plutôt la forte émission du mode de cavité à $\tau = 0$ ps qui est encore visible à $\tau = 200$ ps dû à la réponse temporelle limitée.

Désaccord $\delta = -2,0$ meV

À la figure 6.12, l'évolution temporelle du spectre d'émission à $k_{\parallel} = 0$ est présentée pour un désaccord $\delta = -2,0$ meV. D'abord, dans le régime de condensation, où $P_c < P < P_{sat}$ (Fig 6.12a), on voit un décalage dynamique de l'émission. Initialement, à $\tau = 0$ ps, la densité de polaritons est suffisante pour créer un condensat et l'interaction exciton-exciton décale l'émission vers les hautes énergies. Par la suite, la fuite des polaritons en dehors de la cavité fait passer le système sous le seuil de condensation, accompagnée d'un décalage vers le rouge de l'émission. Après ~ 500 ps, on retrouve la position énergétique du LP à basse densité, où la renormalisation de l'exciton est négligeable. L'émission provient alors de l'ensemble de la branche LP (similaire à la

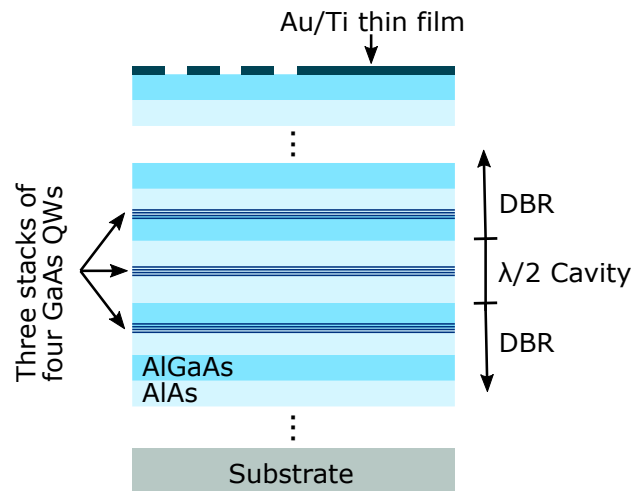


Figure 6.9 : Schéma de la microcavité GaAs/AlGaAs. Des DBR AlAs/AlGaAs forment une cavité $\lambda/2$ dont l'épaisseur varie en fonction de la position sur l'échantillon, de sorte à pouvoir explorer différents désaccords. Trois empilements formés par quatre puits quantiques de GaAs sont placés aux maxima centraux du champ électrique. Un film Au/Ti (25 nm/3 nm) a été déposé sur la MC par lithographie afin de générer divers potentiels périodiques pour les polaritons.

figure 6.10c). On peut noter que la diffusion du laser d'excitation cause un signal de fond qui évolue en fonction du temps.

De façon similaire, pour $P > P_{sat}$, on peut observer le passage dynamique du régime de couplage faible vers le régime de couplage fort (Fig 6.12b). Au temps zéro, l'émission est relativement large et provient du niveau photonique. La densité élevée amène initialement la cavité dans le régime de couplage faible, correspondant au *laser à photons*. À $\tau \approx 300$ ps, la densité a suffisamment diminué pour retrouver le régime de couplage fort et l'émission caractéristique du condensat est dominante⁴. Ce passage dynamique entre couplage faible et fort a été étudié plus en détails par Kammann et coll. [123].

⁴Le passage du régime de couplage faible vers le couplage fort a probablement lieu sur un temps beaucoup plus court que 300 ps, la mesure étant limitée par la résolution temporelle de la ICCD.

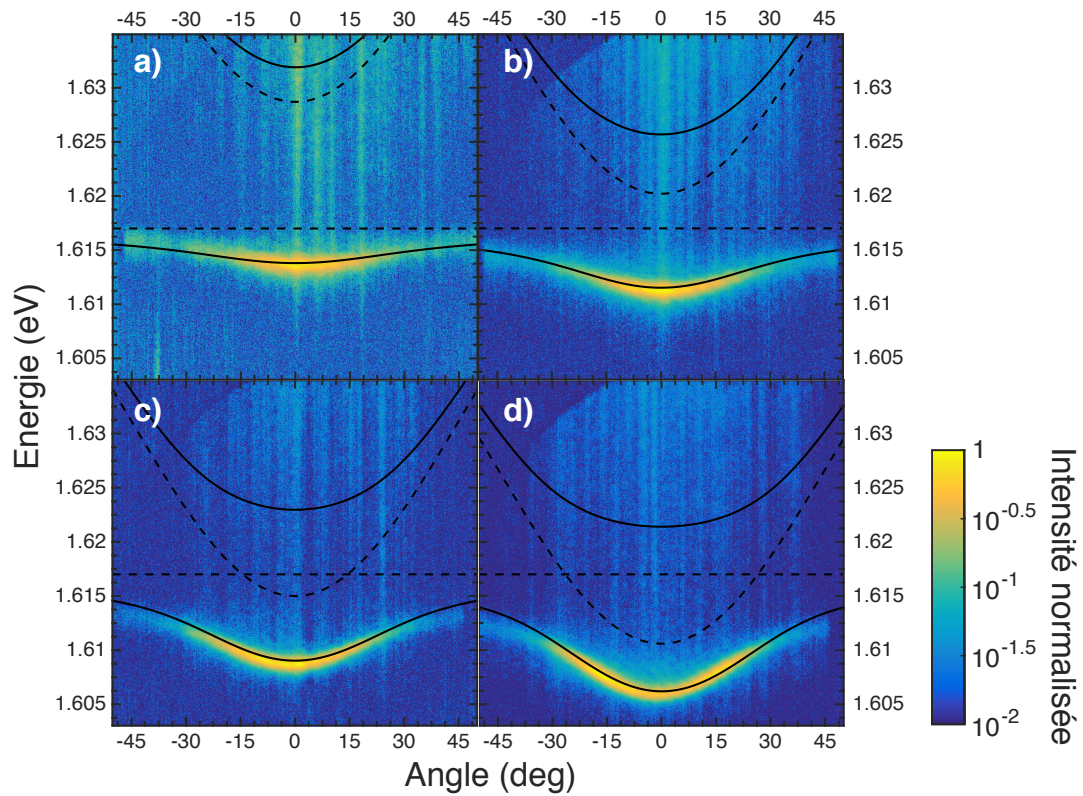


Figure 6.10 : Émission de la MC GaAs/AlGaAs à basse puissance d'excitation pour différents désaccords. Les branches LP et UP sont excitées de façon résonante à un angle de $\sim 45^\circ$ et l'émission normalisée est présentée sur une échelle logarithmique. La dispersion des LP et UP (lignes pleines) ainsi que celles du photon et de l'exciton (lignes pointillées) sont représentées. On peut en extraire un désaccord de (a) 11,7 meV, (b) 3,2 meV, (c) -2,0 meV et (d) -6,4 meV pour les différentes positions d'excitation étudiées.

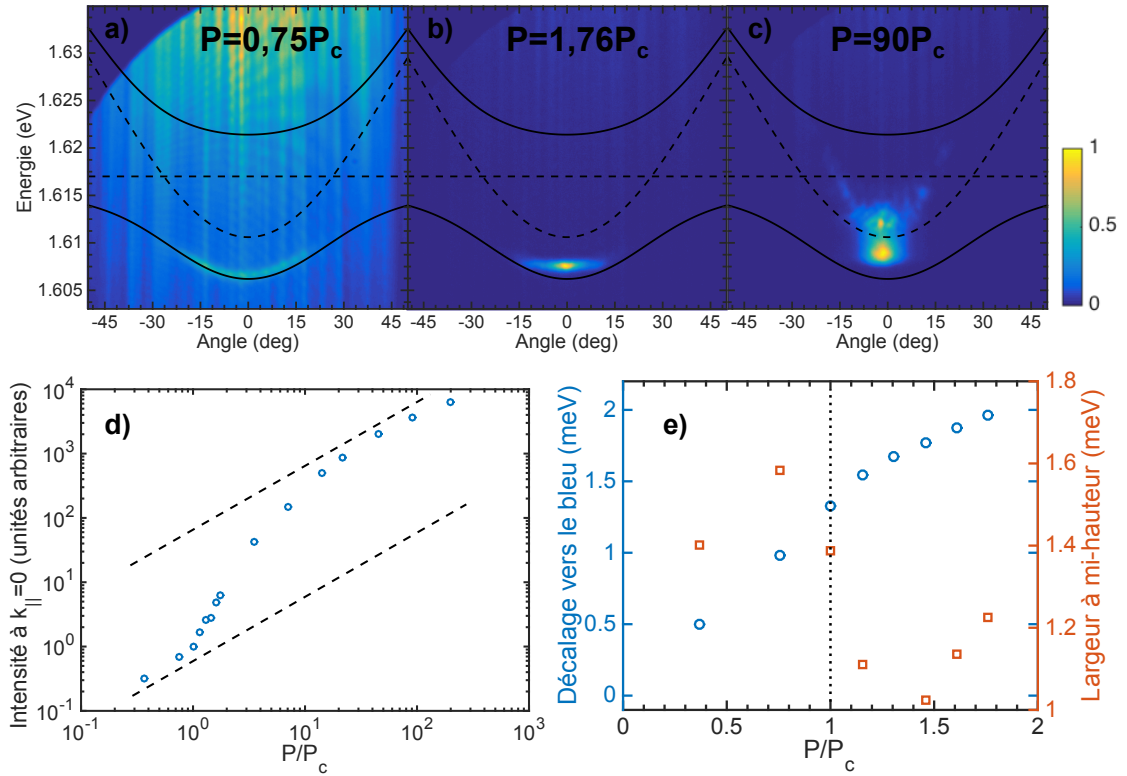


Figure 6.11 : Excitation résonante à $\sim 45^\circ$ de la MC GaAs/AlGaAs à $\delta = -6,4$ meV. Les dispersions sont normalisées individuellement en intensité et représentent l'émission à $\tau = 200$ ps après l'excitation. (a) À une puissance d'excitation de $0,75P_c$, l'émission provient uniformément du bas de la bande LP. Un signal de fond causé par le laser d'excitation est visible. (b) Au dessus de la puissance critique, l'émission provient du bas de la bande seulement. (c) À haute puissance, un mode coïncidant avec l'énergie de la cavité apparaît. (d) Intensité intégrée spectrale et temporellement (0 à 1 ns) de l'émission à $k_{||} = 0$ en fonction de la puissance d'excitation. Sous le seuil, l'émission est linéaire et devient supra-linéaire à $P = P_c$. L'émission commence à saturer à $P_{sat} \sim 3,5P_c$ et retrouve une dépendance linéaire à haute puissance. (e) Le décalage en énergie du pic à $k_{||} = 0$ augmente de façon monotone jusqu'à $P \sim P_{sat}$, indicatif du régime de couplage fort. La condensation provoque une diminution de la pleine largeur à mi-hauteur du pic à $k_{||} = 0$.

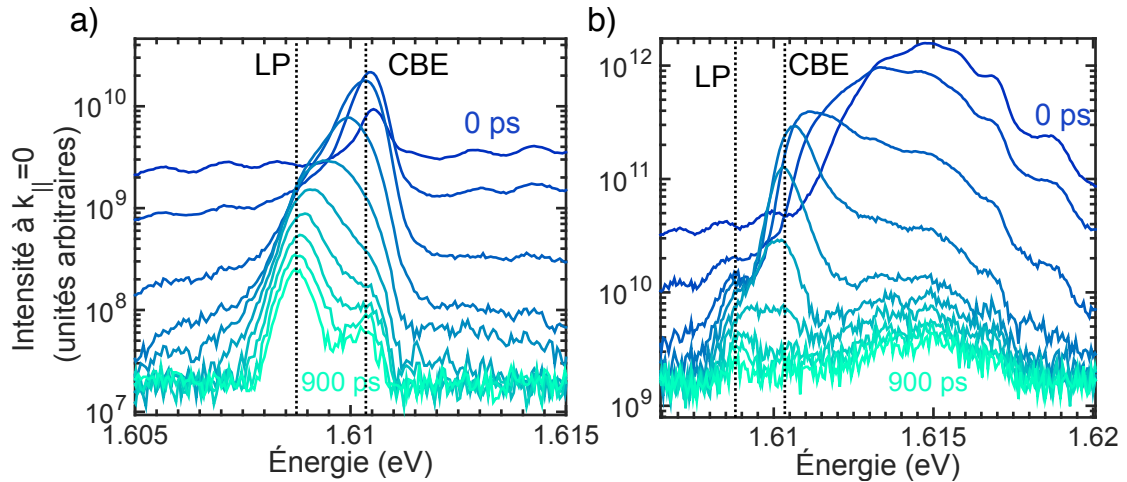


Figure 6.12 : (a) Décalage dynamique de l'émission à $k_{\parallel} = 0$ pour $\delta = -2,0$ meV et $P = 1,45P_c$. (b) Passage dynamique d'un laser à photons vers un condensat de polaritons pour $\delta = -2,0$ meV et $P = 21,1P_c$. Les spectres allant de 0 ps (bleu foncé) à 900 ps (bleu clair) sont représentés à chaque pas de 100 ps. L'énergie du LP et du condensat (CBE) sont identifiées.

Désaccord $\delta = 11,7$ meV

Pour un désaccord positif de 11,7 meV, aucune condensation de polaritons n'est observée. Grâce à une plus grande séparation énergétique des niveaux LP et du photon, il est plus facile d'identifier la transition vers le régime de couplage faible. En effet, à haute puissance ($P = 192P_c$)⁵, la figure 6.13a montre clairement que l'émission provient du bas de la bande photonique. La dépendance en puissance (figure 6.13c) permet d'identifier une dépendance linéaire de l'émission du LP et un seuil supra-linéaire où l'émission apparaît à l'énergie du photon, soit l'effet laser conventionnel [99]. Ici, le régime de couplage faible apparaît avant que la condensation puisse avoir lieu. La dynamique du photon et du LP confirment notre interprétation (figure 6.13b); le photon a un temps de vie beaucoup plus court que la résolution temporelle de la ICCD (~ 200 ps) tandis que le LP à $k_{\parallel} = 0$ a un temps de vie proche de celui de l'exciton (~ 1 ns), la composante excitonique du polariton bas étant largement majoritaire sous ces conditions.

⁵ P_c est définie par rapport au seuil de condensation à $\delta = -6,4$ meV, de sorte à pouvoir comparer les différents désaccords.

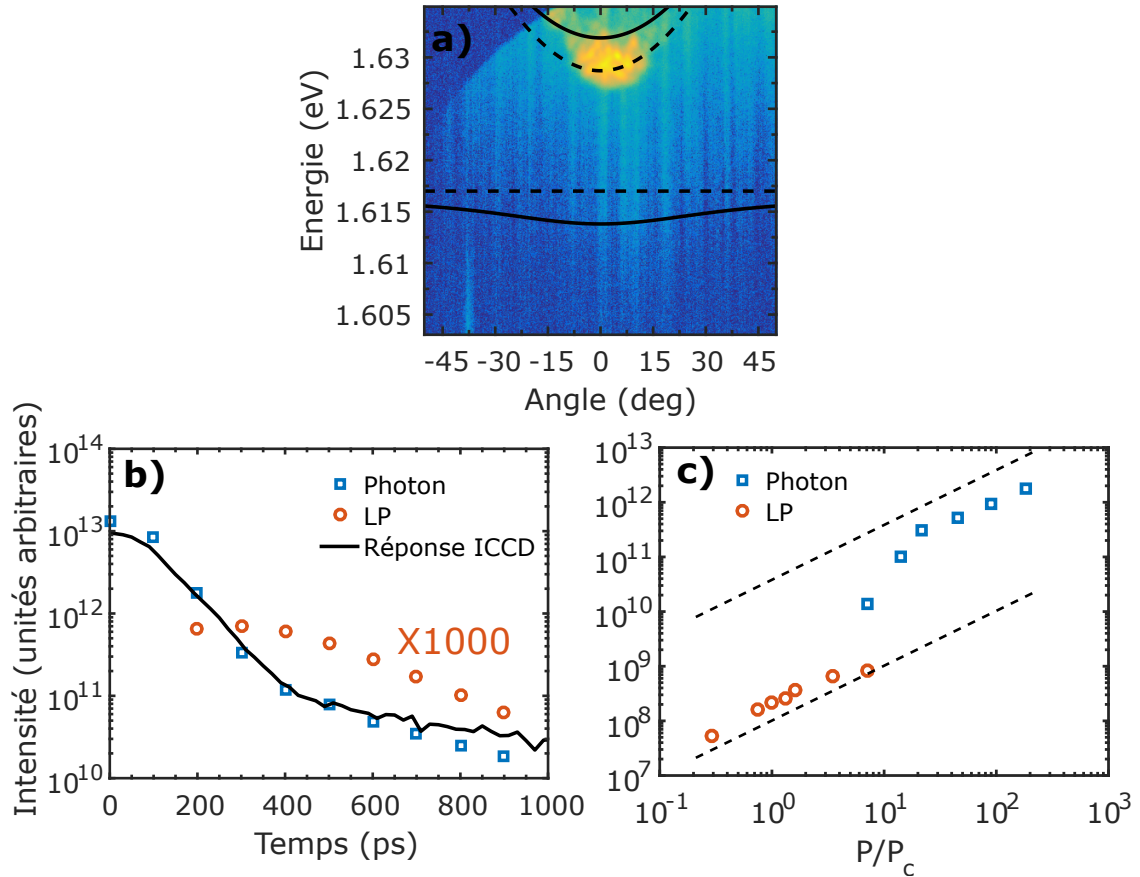


Figure 6.13 : Dynamique temporelle et dépendance en puissance pour un désaccord $\delta = 11,7$ meV. (a) Imagerie de Fourier à $\tau = 0$ ps pour $P = 192P_c$. L'émission provenant du photon non couplé suggère que la cavité est en régime de couplage faible. (b) La dynamique de l'émission à l'énergie du photon (carrés bleus) est très rapide en régime de couplage faible ($P = 192P_c$). Elle est limitée par la réponse de la ICCD (courbe noire). En régime de couplage fort ($P = 3,50P_c$), la dynamique du polariton bas est plus lente. (c) Dépendance en puissance de l'émission aux énergies du LP et du photon non couplé. Pour ce désaccord, aucune condensation n'est identifiée. La réponse non linéaire provient exclusivement de l'effet laser conventionnel.

6.7 Spectroscopie multidimensionnelle de polaritons

L'objectif initial de ces travaux de recherche était d'explorer la dynamique ultrarapide des polaritons par spectroscopie multidimensionnelle, notamment dans le but de mieux comprendre les mécanismes de thermalisation qui permettent aux polaritons de dissiper leur énergie et de former un condensat. Au courant des dernières années, divers groupes de recherche ont étudié des microcavités à polaritons par spectroscopie multidimensionnelle via la technique du mélange à quatre ondes. D'abord, les travaux de Wen et coll. [124] montrent que les corrélations multiples entre polaritons sont plus importantes que pour les excitons d'un puits quantique sans cavité. En effet, des résonances à deux, trois et quatre quanta ont pu être observées et sont attribuées à un couplage des polaritons à travers le mode de cavité en plus du couplage de Coulomb via leur composante excitonique. La figure 6.14a montre leur mesure d'un spectre à deux quanta (voir section 2.15). On y voit la signature d'une corrélation entre deux polaritons hauts (UP_2), deux polaritons bas (LP_2) ainsi que la corrélation entre un polariton haut et bas (MP_2). Par la suite, Takemura et coll. [125] (figure 6.14b) ont montré qu'une structure fine apparaît sur chaque pic dans un spectre 2D, causée par la dispersion des polaritons. Puisque le mélange à quatre ondes utilise des impulsions à différents angles d'incidence, différents polaritons sont sondés dans l'espace des vecteurs d'onde. Ces polaritons n'ayant pas la même énergie, on obtient une sous-structure à trois pics sur chaque résonance 2D. Enfin, Wilmer et coll. [126] (figure 6.14c) observent un pic correspondant au biexciton dans une cavité à base de InGaAs. En fonction du désaccord de la cavité, l'amplitude des pics rephasants et non rephasants varient, avec une modulation marquée lorsque le LP croise l'énergie du biexciton.

Ces travaux apportent d'importants éléments pour comprendre la réponse non linéaire des polaritons. Toutefois, la technique du mélange à quatre ondes comporte certains désavantages qui compliquent ou limitent l'analyse en spectroscopie 2D. La détection du signal doit habituellement s'effectuer en transmission, ce qui n'est pas toujours possible en fonction du substrat de la microcavité, et la dépendance angulaire sur l'énergie des polaritons complique l'analyse, comme discuté par Takemura et coll. [125].

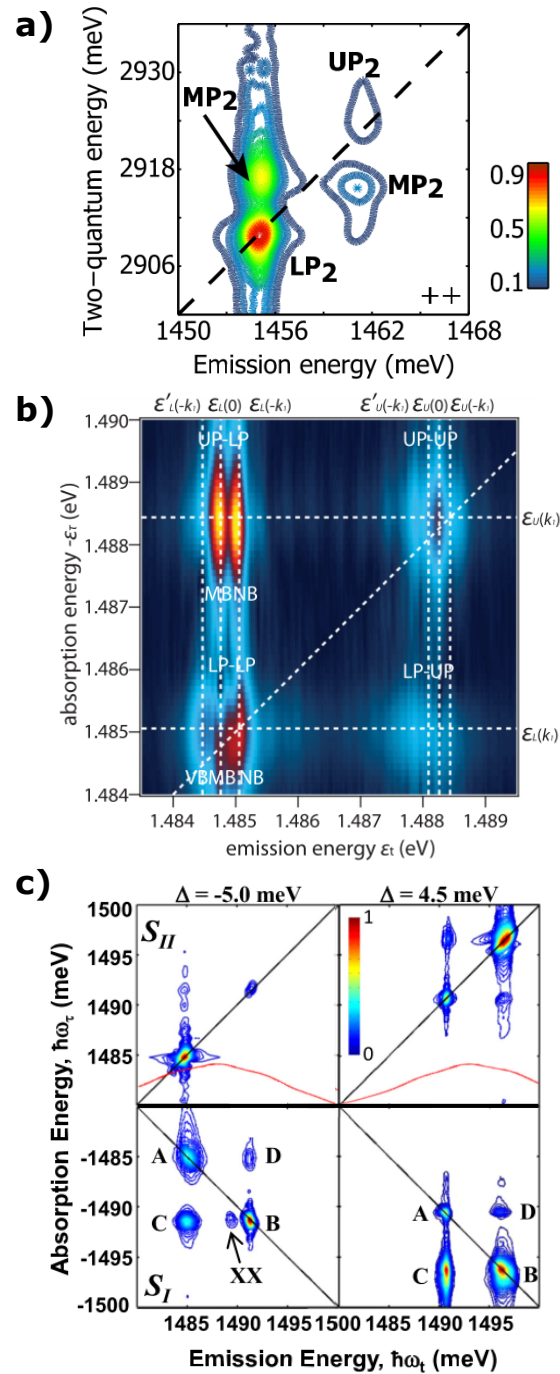


Figure 6.14 : Spectroscopie multidimensionnelle de polaritons par mélange à quatre ondes dans des cavités à base de InGaAs. (a) Spectre à deux quanta montrant les corrélations entre deux UP (UP_2), deux LP (LP_2) et entre un LP et un UP (MP_2). (b) Spectre de corrélation total (1 quantum) montrant une structure fine dans chaque pic 2D, attribuée à la dispersion des polaritons. (c) Spectres non rephasants (haut) et rephasants (bas) pour des désaccords $\Delta = -5,0$ et $4,5$ meV. XX correspond à une résonance biexcitonique. Figures tirées de [124–126].

Avec une excitation colinéaire et une détection du signal non linéaire via la photoluminescence, la technique de modulation de phase semblait mieux adaptée pour étudier les microcavités à polaritons en spectroscopie 2D. Comme illustré à la figure 6.15, cette technique laisse une plus grande liberté pour explorer l'excitation cohérente de polaritons à divers vecteurs d'onde. D'abord, il est possible d'exciter à un angle quelconque et explorer les corrélations entre polaritons haut et bas, sans se limiter à des petits angles comme c'est le cas en mélange à quatre ondes [124–126]. Ensuite, on peut penser exciter de façon cohérente une large gamme angulaire pour étudier les corrélations entre polaritons d'une même branche ayant différents vecteurs d'onde. Ainsi, on peut capturer les mécanismes de relaxation des polaritons avec la dynamique de population des spectres 2D.

Il a donc été tenté de mesurer la réponse en spectroscopie 2D de la MC GaAs/AlGaAs sous diverses conditions. Comme schématisé à la figure 6.15, l'émission provenant du bas de la bande LP est utilisée comme signal d'excitation et permet d'obtenir les signaux rephasant et non rephasant. Isoler cette émission de la diffusion du laser d'excitation est cependant un défi considérable et, comme on le verra par la suite, c'est ce qui a ultimement empêché la mesure d'un spectre 2D. Plusieurs techniques ont été testées pour filtrer l'émission du LP. Notamment, l'émission a été filtrée spatialement en tirant avantage de la propagation des polaritons en dehors du faisceau d'excitation. La technique la plus performante a été de filtrer angulairement et spectralement l'émission pour limiter au maximum la collection de lumière diffusée. Pour ce faire, la collection s'effectue avec le montage d'imagerie en espace de Fourier (figure 6.5) en utilisant une APD (Hamamatsu C12703-01) comme détecteur. L'excitation par la séquence d'impulsion est toujours générée par le même montage expérimental, présenté au chapitre 3. On y ajoute deux lames quart d'onde afin de contrôler la polarisation de chaque paire d'impulsions. La polarisation des quatre impulsions est choisie co-circulaire, ce qui limite les divers phénomènes complexes liés à la dynamique de polarisation des polaritons [127, 128].

La figure 6.16 montre la réponse linéaire de la microcavité acquise avec une seule paire d'impulsions pour une désaccord $\delta \approx -6$ meV. On peut identifier les résonances du LP ($\sim 1,610$ eV) et du UP ($\sim 1,625$ eV) qui suivent la dispersion attendue en fonction de

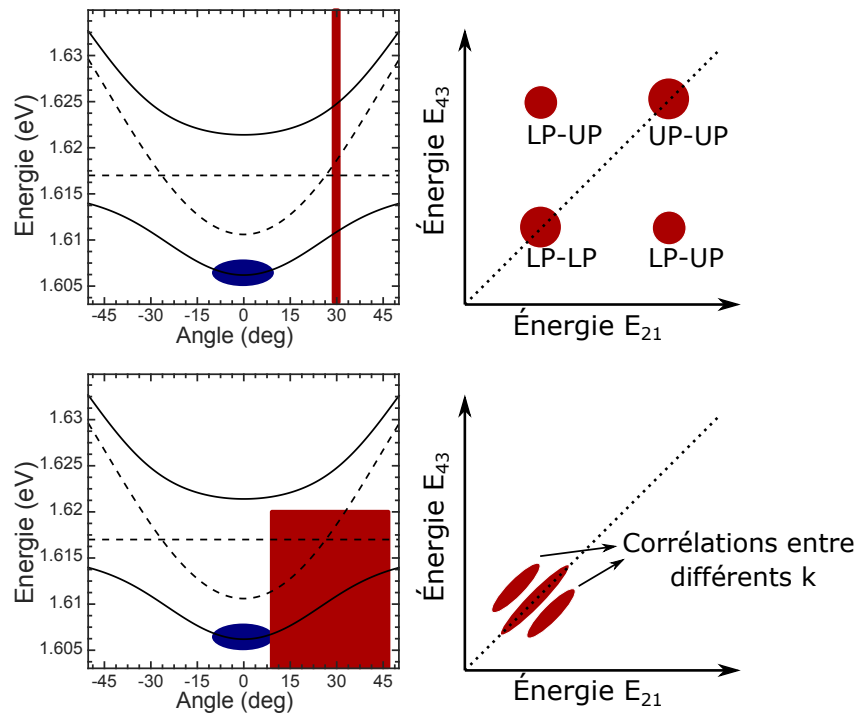


Figure 6.15 : Schéma d'excitation de polaritons en spectroscopie 2D. La zone en rouge représente la gamme énergétique et angulaire de l'excitation par les quatre impulsions. L'émission du bas de la bande LP (en bleu) sert comme signal d'excitation. En excitant à un angle précis (en haut), on observe les corrélations entre UP et LP dans le spectre 2D. En excitant une large gamme angulaire (en bas), les corrélations entre différents vecteurs d'onde sont révélées.

l'angle d'excitation. Pour des faibles angles, le pic LP est affecté par la forme du spectre d'excitation, ce qui décale le maximum du pic vers les plus hautes énergies. On peut aussi remarquer une résonance entre 1,72 et 1,75 eV qui correspond à une excitation non résonante des polaritons à la limite de la *stopband* des DBR.

On obtient donc la réponse linéaire attendue pour la microcavité. Cependant, pour obtenir une intensité d'émission suffisante pour surpasser la diffusion du laser d'excitation, il a fallu atteindre le régime de condensation des polaritons, où l'intensité d'émission à $k_{\parallel} = 0$ connaît une forte augmentation. Pour le signal linéaire, ce régime ne pose aucun problème, mais, pour l'acquisition d'un spectre 2D, on retrouve le problème du mélange de populations présenté au chapitre 5. Dans le cas de la cellule de perovskite, une relativement faible dépendance sous-linéaire du photocourant en fonction de la puissance d'excitation était suffisant pour camoufler le signal cohérent aux fréquences de modulation $\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$. Pour la microcavité qui franchit la puissance critique de condensation, la réponse de l'émission est fortement supra-linéaire, causant d'importants signaux aux harmoniques des fréquences de modulation.

La figure 6.17a montre les composantes de Fourier de l'émission lors d'une excitation par les quatre impulsions. On y voit les pics aux fréquences de modulation Ω_{21} et Ω_{43} permettant d'extraire la réponse linéaire, mais on peut aussi identifier plusieurs harmoniques de ces signaux ($2\Omega_{21}, 3\Omega_{21}, \dots$). De même, les signaux aux fréquences $\Omega_{21} \pm \Omega_{43}$ sont visibles, mais la présence de plusieurs autres combinaisons de ces fréquences suggère que le mélange de populations domine totalement le signal. En effet, comme à la section 5.8, la dépendance en puissance a été paramétrisée (voir encadré Fig. 6.17b) dans la région de puissance d'excitation utilisée en spectroscopie 2D, soit $\sim 1,5P_c$, et le signal d'excitation a plus être simulé en supposant que le mélange de populations domine. Les composantes de Fourier de ce signal simulé (figure 6.17b) concordent effectivement avec la mesure. La paramétrisation de l'émission près du seuil critique n'est pas parfaite et comprend une discontinuité à $P = P_c$, ce qui explique les variations relatives d'amplitude des pics entre la mesure et la simulation. On peut tout de même affirmer que, ici aussi, le signal cohérent est masqué par la forte non-linéarité en émission.

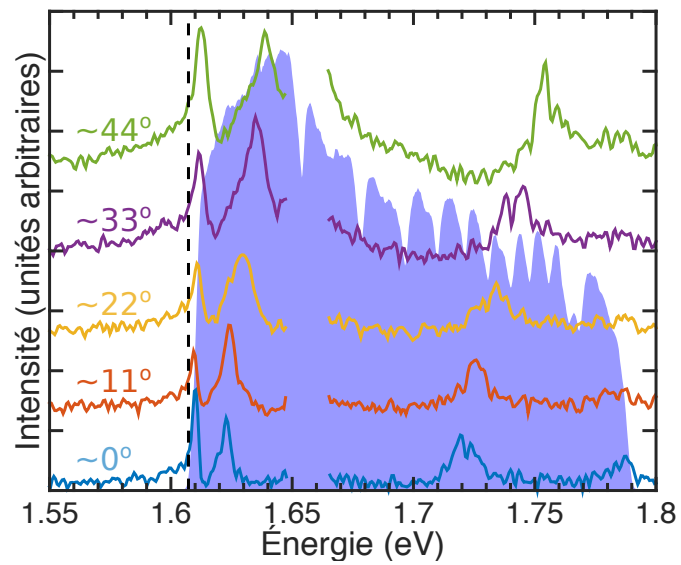


Figure 6.16 : Réponse linéaire de la microcavité à différents angles mesurée avec une paire d'impulsions. Le spectre du laser d'excitation est représenté en arrière plan. La ligne pointillée montre l'énergie de détection de l'émission. La coupure entre 1.650 et 1.665 eV est due à un artefact expérimental corrigé par la suite.

Une autre évidence de l'origine incohérente du signal est illustrée à la figure 6.18, où l'on trace l'amplitude de certaines composantes du signal d'excitation à $t_{21} = t_{32} = t_{43} = 0$ fs en fonction de l'énergie de détection de l'émission. Bien sûr, le signal linéaire est proportionnel à l'intensité d'émission collectée au détecteur. Varier l'énergie de détection sélectionnée par le spectromètre produit donc un pic à ~ 1.611 eV, où l'émission est maximale. On remarque toutefois que les signaux à $\Omega_{21} \pm \Omega_{43}$ ne sont pas maximaux à la même énergie que les signaux linéaires. Si l'on considère une réponse cohérente provoquée par l'interaction des quatre impulsions avec un même polariton sur une échelle de temps de la femtoseconde, on ne devrait pas voir une telle différence en fonction de l'énergie de détection. Une fois excité par la séquence d'impulsion, le polariton utilise les mêmes mécanismes de relaxation que dans le cas linéaire, ce qui devrait mener à un profil identique en émission. On en déduit donc que les signaux à $\Omega_{21} \pm \Omega_{43}$ sont d'origine incohérente, le mélange de population étant plus efficace à ~ 1.613 qu'à ~ 1.611 eV. On peut d'ailleurs rationaliser ceci en considérant les variations de puissance d'excitation au courant de la modulation et le décalage vers le bleu de l'émission en fonction de la densité de polaritons. À puissance d'excitation maximale, la densité des polaritons est plus élevée, l'émission est décalée vers le bleu et les interactions entre polaritons sont plus importantes. Lorsque la modulation des impulsions induit une puissance totale plus faible, l'émission est moins décalée vers le bleu et les interactions responsables du mélange de populations sont moindres. Au total, le mélange de populations mène à un décalage vers les plus hautes énergies des signaux incohérents à $\Omega_{21} \pm \Omega_{43}$ par rapport aux signaux linéaires.

Pour réussir l'acquisition d'un spectre 2D via la méthode de modulation de phase, il faudrait rester dans le régime linéaire, sous le seuil de condensation. Comme l'a démontré Wen et coll. [124], la réponse cohérente des polaritons est relativement grande comparativement à un puits quantiques sans cavité. Sous le seuil de condensation, il est alors possible que le signal cohérent soit significativement plus grand que le signal incohérent, alors causé par une plus faible interaction exciton-exciton. Malheureusement, il a été expérimentalement impossible d'isoler un signal de la diffusion du laser dans ces conditions. Une piste de solution serait d'utiliser une cavité permettant une mesure

en transmission (au lieu d'en réflexion), réduisant la quantité de lumière diffusée sur le détecteur. Une autre avenue serait l'utilisation d'une cavité formant une jonction p-i-n [129]. Dans ce cas, la relaxation des polaritons peut s'effectuer par le biais d'un photocourant qui pourrait être utilisé comme signal d'excitation.

6.8 Dynamique du mélange de populations

Pour finir, la dynamique du mélange de populations des polaritons bas a été explorée dans la cavité GaAs/AlGaAs. Pour ce faire, on fixe $t_{21} = t_{43} = 0$. Les quatre impulsions modulées en phase résultent donc en deux impulsions modulées en intensité, séparées par le délai t_{32} . On excite de façon résonante la branche LP (seulement) et on isole la composante $\Omega_{43} + \Omega_{21}$ de l'émission à $k_{\parallel} = 0$, soit le signal incohérent. L'amplitude de ce mélange de populations en fonction du délai t_{32} est illustrée à la figure 6.19. En ayant une puissance d'excitation totale de l'ordre de $P \approx 2P_c$, on peut attribuer ce signal non linéaire à la condensation des polaritons, le passage vers le régime de couplage faible et l'effet laser conventionnel ayant lieu à plus haute puissance dans cette configuration (voir figure 6.11).

D'abord, à la figure 6.19b, la dynamique acquise à différentes températures est présentée. À 9 K, on remarque une diminution rapide du signal à $t_{32} = 0$, en approximativement 250 fs, suivie d'une remontée à $t_{32} \sim 10$ ps. Cette dernière peut être attribuée à la relaxation stimulée des polaritons ; une fois qu'une population importante est bâtie à $k_{\parallel} = 0$ par la première excitation, les polaritons générés par la seconde excitation relaxent plus efficacement vers le condensat via la diffusion paramétrique polariton-polariton. On augmente donc la non-linéarité en émission. En fonction de la température, le pic diminue en amplitude et disparaît totalement puisque le seuil de condensation se déplace vers les plus hautes puissances et le polariton devient de moins en moins une quasi-particule stable. Le maximum du pic passe toutefois de ~ 10 ps à ~ 6 ps, indiquant que le temps pour former le condensat est plus rapide pour $T = 45$ K. Comme attendu, l'interaction polariton-phonon semble donc jouer un rôle lors de la thermalisation. La rapide décroissance à $t_{32} = 0$ est plus difficile à interpréter et nécessiterait des mesures plus ap-

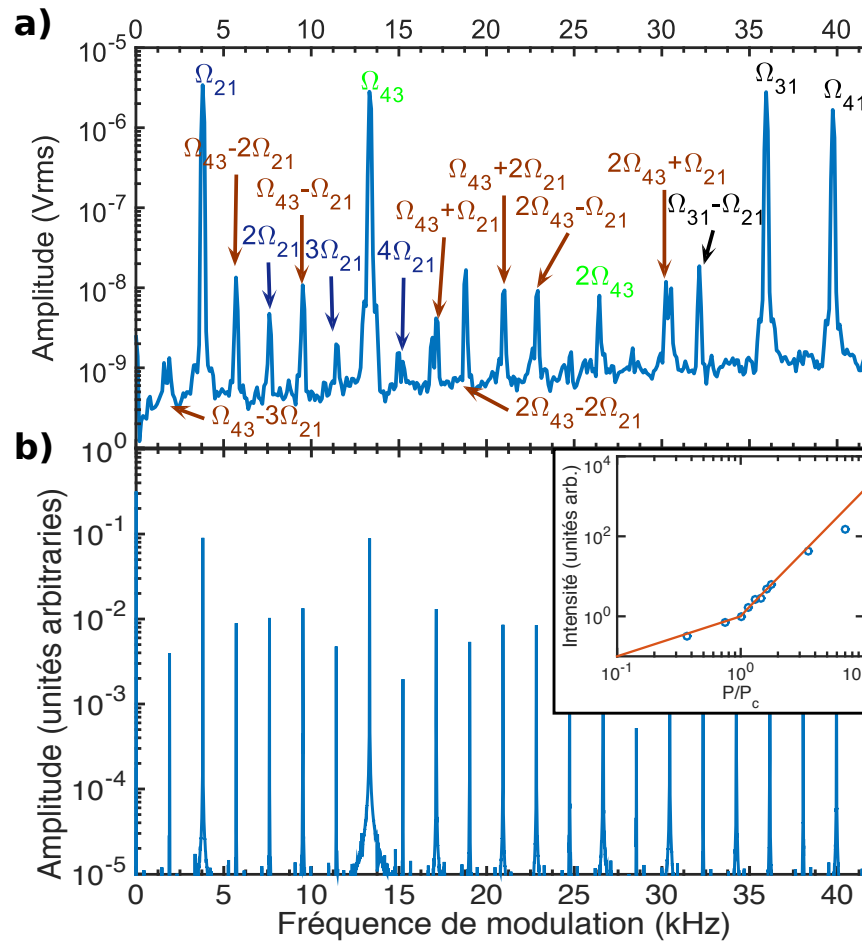


Figure 6.17 : (a) Composantes de Fourier du signal d'excitation mesuré suite à une excitation avec les quatre impulsions à $t_{21} = t_{32} = t_{43} = 0$ fs. On peut identifier les harmoniques de Ω_{21} (en bleu) et de Ω_{43} (en vert), en plus de plusieurs combinaisons de ces fréquences (en rouge). On observe aussi les modulations Ω_{31} , Ω_{41} (en noir), Ω_{32} et Ω_{41} (non montrés). (b) Simulation des composantes de Fourier pour une émission supra-linéaire. L'encadré montre la dépendance en puissance tirée de la figure 6.11d (points bleus) et une paramétrisation avec une partie linéaire sous le seuil et une loi de puissance au dessus du seuil (ligne rouge).

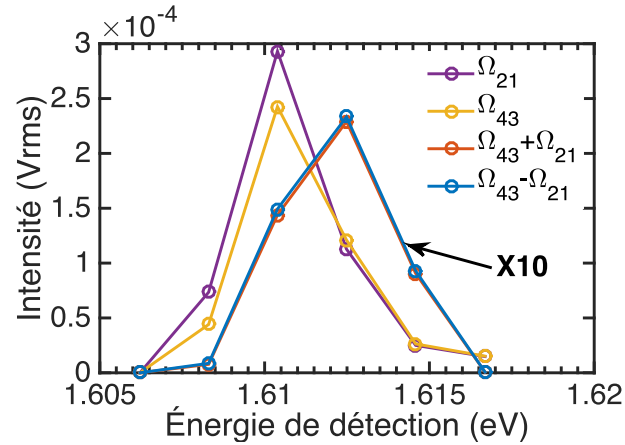


Figure 6.18 : Composantes de Fourier du signal d'excitation en fonction de l'énergie de détection à $t_{21} = t_{32} = t_{43} = 0$ fs. Les signaux aux fréquences latérales ($\Omega_{43} \pm \Omega_{21}$) ne sont pas maximaux à la même énergie que les signaux linéaires (Ω_{21} et Ω_{43}), ce qui suggère un mélange de populations.

profondes. Elle semble toutefois être du même ordre que la durée des impulsions dans la cavité, cette dernière agissant comme un filtre spectrale qui allonge temporellement les impulsions.

La figure 6.19a illustre une mesure à 9 K où la polarisation de la seconde excitation (2e paire d'impulsions) est variée avec une lame quart d'onde, allant d'une configuration où les deux excitations ont une polarisation circulaire de même signe (courbe bleue) à une polarisation circulaire de signe opposé (courbe verte). Par conservation du spin lors de l'absorption, il est bien connu qu'une polarisation circulaire permet d'exciter sélectivement une population de polaritons avec un spin donné [127]. L'interaction polariton-polariton est fortement influencée par le spin, les polaritons de spin opposé ont une interaction environ 10 fois plus faible que les polaritons de même spin [128, 130]. Lorsque l'on excite des populations de spin opposé, le pic à ~ 10 ps du mélange de populations disparaît. Puisque l'interaction entre les deux populations est nettement plus faible, on perd l'évidence de la stimulation bosonique vers l'état fondamental. On remarque aussi la disparition du signal rapide en $t_{32} = 0$, ce qui suggère que l'interaction entre polaritons est à l'origine de ce pic. Enfin, des polarisations opposées mènent à un signal négatif en $t_{32} = 0$ ayant une décroissance sur ~ 5 ps, ce qui correspond à

une diminution de l'émission comparativement aux excitations individuelles. Il est donc évident que la dynamique du mélange de populations pour des excitations près du seuil P_c contient beaucoup d'information. Des simulations numériques et une caractérisation plus systématique du signal sont toutefois nécessaires pour pouvoir extraire des valeurs quantitatives sur la dynamique des polaritons.

6.9 Conclusion

Ce chapitre expose les efforts fournis pour caractériser la dynamique de polaritons par spectroscopie 2D. On a d'abord présenté les propriétés des microcavités optiques et introduit le régime de couplage fort où apparaissent les polaritons. Les traits caractéristiques des condensats de polaritons, dont leur origine essentiellement hors-équilibre et les effets des interactions entre polaritons, ont été discutés. Par la suite, on a présenté le système expérimental d'imagerie de Fourier qui permet d'imager la dispersion des polaritons. Ce système a été utilisé pour l'étude d'une microcavité organique à base de BODIPY-Br, révélant que la relaxation des polaritons est principalement due à un mécanisme de pompage radiatif par des excitons faiblement couplés. De plus, une cavité inorganique GaAs/AlGaAs a été caractérisée à différents désaccords. Via la dynamique de l'émission et la dépendance en puissance, on a pu identifier le régime de condensation des polaritons et celui du laser à photon conventionnel. Malgré plusieurs avantages apparents, la technique de modulation de phase n'a pas permis l'acquisition d'un spectre 2D, le mélange de populations étant trop important. La dynamique de ce dernier a toutefois été brièvement étudiée et semble prometteuse pour révéler les différents mécanismes en jeu. Une fois le mélange de populations des polaritons mieux compris, il sera particulièrement intéressant d'appliquer cette technique à diverses cavités organiques, où les mécanismes de relaxation sont fondamentalement différents du cas inorganique.

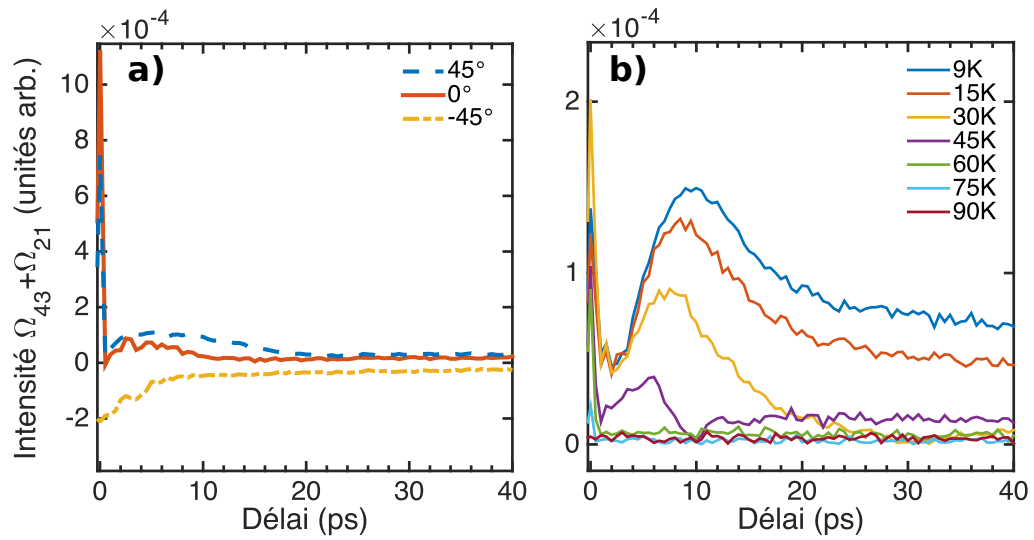


Figure 6.19 : Mélange de populations pour $\delta = -6,4$ meV. (a) Mesure à 9 K pour différentes polarisations de la sonde. La branche LP est excitée à $\sim 35^\circ$. En variant l'angle de la lame quart d'onde, on passe d'une polarisation co-circulaire des deux excitations (45°), à une polarisation linéaire de la seconde excitation (0°) pour finir avec une polarisation circulaire opposée des deux excitations (-45°). (b) Mesure avec une polarisation co-circulaire pour différentes températures de la microcavité. La branche LP est excitée à $\sim 40^\circ$.

CHAPITRE 7

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La spectroscopie 2D est une technique de plus en plus répandue, tant en physique de la matière condensée qu'en chimie. Elle est appliquée systématiquement pour l'analyse des nouveaux matériaux et un spectromètre 2D est même disponible commercialement [131]. Il y a un intérêt grandissant pour développer de nouvelles techniques expérimentales afin de rendre la spectroscopie multidimensionnelle à la fois plus accessible et plus sensible. À sa façon, cette thèse contribue à améliorer les connaissances techniques en testant les limites de la spectroscopie d'excitation 2D par modulation de phase. Cette méthode, peu répandue comparativement au mélange à quatre ondes, a un potentiel énorme grâce à son excellent niveau de signal sur bruit et sa méthode de détection unique. En effet, nous avons discuté d'une détection par photoluminescence et par photocourant, mais on peut imaginer bien d'autres façons de sonder la population de l'état excité. L'absorption photo-induite [132], l'émission de photoélectrons [133] et même la détection d'ions par spectrométrie de masse [134] sont d'autres exemples d'un signal d'excitation, montrant qu'il est possible d'étudier des systèmes très variés.

La détection par absorption photo-induite dans une hétérojonction volumique de type polymère/fullerène, démontrée dans notre laboratoire, illustre bien la flexibilité de la méthode [132]. Dans ce cas, on sonde directement la population finale de polarons, l'état précurseur à la séparation des charges et à la génération d'un courant. Ainsi, on adresse directement en spectroscopie 2D les états menant à la formation de polarons, en s'affranchissant de la réponse beaucoup plus grande des autres espèces ne menant pas à un photocourant. Cette sélectivité de l'état final est un atout intéressant, notamment lorsque l'on pense à combiner différentes méthodes de détection pour avoir une vision plus globale de chacune des espèces en jeux.

La technique de modulation de phase a été développée de façon parallèle dans les groupes des Professeurs Andrew Marcus [20] et Steven Cundiff [21]. En étant le premier groupe à répliquer le montage du Prof. Marcus, nous avons pu vérifier l'applicabilité de

la méthode sur divers matériaux. Somme toute, notre implémentation fonctionne très bien pour une excitation allant de 530 à 800 nm et des procédures systématiques d'alignement et de traitement des données sont facilement réalisables. Une différence notable avec le système original est l'utilisation de la modulation d'amplitude pour générer les références à la somme et différence des fréquences, ce qui donne une liberté accrue pour le choix des fréquences de modulation. On peut ainsi choisir des fréquences minimisant les sources de bruit. La détection en photoluminescence a été majoritairement utilisée au courant de cette thèse, montrant qu'il faut aussi accorder une certaine importance aux techniques permettant de filtrer l'émission de la diffusion du laser. Dans le cas du P3HT, un miroir dichroïque était optimal, puisque l'émission est large spectralement et décalée énergétiquement des résonances en absorption. C'est tout le contraire pour les microcavités à polaritons, où la combinaison d'un filtre spatial (dans l'espace de Fourier) et d'un spectromètre a été nécessaire. En fonction de l'échantillon étudié, un effort considérable doit donc être fourni pour optimiser la détection.

Du point de vue théorique, le formalisme de la matrice densité a été utilisé pour développer les fonctions de réponse non linéaires, ce qui a notamment permis de comparer les réponses en spectroscopie d'excitation et en mélange à quatre ondes [22]. Il s'agit d'un formalisme plus répandu et plus intuitif que celui utilisé dans l'article original de Tekavec et coll. [20]. De plus, sans modifier le parcours optique des quatre impulsions, de nouveaux schémas expérimentaux ont été proposés pour étudier des excitations à multiples quanta, simplement en détectant à différentes harmoniques des fréquences de modulation. Dû au problème du mélange de populations, ces schémas n'ont pas pu être testés rigoureusement. Il serait intéressant de les mettre à l'épreuve sur des gaz atomiques, où le mélange de populations risque d'être négligeable, et de les comparer aux récentes expériences de Bruder et coll. [25]. On ouvrirait alors la porte à des spectres 2D à quanta multiples, à ce jour seulement réalisés en configuration de mélange à quatre ondes.

Une des contributions majeures de cette thèse est la mise en évidence du mélange de populations. Jusqu'à maintenant méconnu, son effet sur la mesure 2D en modulation de phase doit impérativement être considéré. Une modélisation de cet effet et nos mesures

sur une cellule de pérovskite montrent que le mélange de populations peut totalement dominer le signal à la somme et la différence des fréquences, camouflant la réponse cohérente. De plus, ce signal incohérent peut facilement être confondu avec le signal cohérent, puisqu'il mène à un spectre 2D qualitativement similaire. Même si le mélange de populations peut contenir certaines informations sur les interactions du système, il est toutefois erroné de le représenter sous la forme d'un spectre 2D. Le signal incohérent est le fruit de la réponse linéaire de l'échantillon, il ne peut donc pas révéler les corrélations entre différents niveaux d'énergie. Il s'agit d'un important bémol pour la méthode en modulation de phase, une caractérisation détaillée de la réponse en photoluminescence ou en photocourant étant nécessaire avant de pouvoir s'assurer de la validité de la mesure 2D. D'autres groupes de recherche, dont celui du Professeur Tobias Brixner, utilisent une méthode à quatre impulsions colinéaires, mais sans modulation de phase. Différentes techniques sont alors utilisées pour isoler le signal non linéaire. Il serait intéressant d'examiner en détails ces méthodes, où le mélange de populations risque aussi de jouer un rôle important.

Tout de même, certains trucs ont été présentés afin de discriminer entre un signal cohérent ou incohérent, rendant possible l'utilisation de la méthode de modulation de phase sur certains types de matériaux. C'est le cas du P3HT, un semi-conducteur modèle en électronique organique. Sa réponse optique étant fortement affectée par les procédés de fabrication, comprendre les liens entre le désordre, la microstructure et la nature des excitations optiques est essentiel pour pouvoir améliorer les dispositifs optoélectroniques à base de polymères semi-conducteurs. Un film mince de P3HT a été étudié par spectroscopie 2D et la largeur homogène à différentes températures a pu être mesurée. Ainsi, on contourne le désordre inhomogène du matériau pour avoir accès, grâce à un modèle simplifié, à la longueur de cohérence de l'exciton. En comparant avec des mesures de photoluminescence sur des chaînes uniques de P3HT, la nature bidimensionnelle des excitations dans un film de P3HT, soit un couplage intra et inter-chaînes, est mise en évidence. La dépendance en température montre que l'important désordre statique limite la longueur de cohérence de l'exciton même à température pièce. Comme il a déjà été mentionné, il serait intéressant de reproduire la mesure au delà de la température

pièce. Au dessus d'une certaine température, le déphasage par les phonons devrait dominer le désordre statique et augmenter la largeur homogène, donnant un certain aperçu de l'amplitude du désordre statique. Une perspective intéressante serait alors d'étudier divers alliages de polymères à base de P3HT en fonction de la température. En effet, en mélangeant du P3HT avec des polymères isolants, comme le PEO (oxyde de polyéthylène) [135], on vient modifier les propriétés optiques et structurelles du P3HT. La spectroscopie 2D pourrait alors servir à cataloguer la longueur de cohérence de l'exciton et l'amplitude du désordre dans ces polymères, donnant une vision plus globale du lien fondamental entre la microstructure et les propriétés optiques.

Enfin, l'étude d'une microcavité à polaritons par spectroscopie 2D, le but initial de cette thèse, n'a pas été possible. Étant un système unique pour étudier les gaz de bosons interagissants et les transitions de phase quantiques 2D, la spectroscopie 2D de polaritons ouvre des perspectives fascinantes pour comprendre les corrélations entre polaritons dans ces phases exotiques. Toutefois, à cause des fortes propriétés non linéaires des polaritons, le mélange de populations est beaucoup trop important et masque la réponse cohérente. On a toutefois pu montrer que le mélange de populations peut révéler la dynamique de relaxation des polaritons. Pour extraire des valeurs quantitatives, une modélisation plus détaillée de la relaxation, incluant la dépendance en vecteur k des interactions phonon-polariton et polariton-polariton, semble nécessaire. La dynamique du mélange de populations est essentiellement une mesure à deux impulsions. La technique de modulation de phase à quatre impulsions est donc un système expérimental compliqué pour effectuer une mesure relativement simple. On pourrait penser construire un système de type ECPL (*Excitation correlation photoluminescence*) [86], où la même mesure pourrait être effectuée, mais en pouvant atteindre des puissances d'excitation plus élevées. Ainsi on pourrait étudier le mélange de populations près du seuil de condensation plus en détails et aussi explorer la dynamique du second seuil, celui de l'effet laser conventionnel. Notre étude en imagerie de Fourier de la cavité GaAs/AlGaAs a permis de montrer que ces deux seuils ne sont pas présents sous toutes les conditions et qu'ils peuvent être relativement près l'un de l'autre en fonction de la densité d'excitation. Il faut donc être prudent pour bien identifier la nature de la phase à l'étude, l'émission

du laser à polaritons et du laser à photons pouvant être similaires. La dynamique du mélange de populations pourrait constituer un outil supplémentaire pour identifier cette phase. Comme notre étude sur une microcavité de BODIPY :Br l'a illustré, les mécanismes de relaxation dominants sont différents dans les cavités organiques. Une mesure du mélange de populations dans une cavité organique serait donc une perspective intéressante.

Suite à mes travaux, la grande question à résoudre est la façon de s'affranchir du mélange de populations, probablement en modifiant le schéma expérimental. On pourrait alors étudier tous les systèmes ayant de fortes interactions entre les excitations optiques, qui sont souvent les cas les plus intéressants en physique de la matière condensée (comme les polaritons). Une suggestion intéressante est d'ajouter une cinquième impulsion ultrarapide qui servirait à sonder la population finale dans un temps court, avant que les porteurs puissent interagir entre eux et mener au mélange de populations. L'ajout d'une impulsion supplémentaire compliquerait le système expérimental, il reste à voir si l'on conserverait alors la robustesse et la flexibilité du système à 4 impulsions.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Martin C. Fischer, Jesse W. Wilson, Francisco E. Robles et Warren S. Warren. Invited Review Article : Pump-probe microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 87(3):1–21, 2016. ISSN 10897623. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4943211>.
- [2] Chris Tsz On Wong, Shun Shang Lo et Libai Huang. Ultrafast Spatial Imaging of Charge Dynamics in Heterogeneous Polymer Blends. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(7):879–884, avril 2012. ISSN 1948-7185. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz300178g>.
- [3] H. W. Yoon, D. R. Wake, J. P. Wolfe et H. Morkoc. In-plane transport of photoexcited carriers in GaAs quantum wells. *Physical Review B*, 46(20):13461–13470, novembre 1992. ISSN 0163-1829. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.13461>.
- [4] Nardeep Kumar, Brian a. Ruzicka, N. P. Butch, P. Syers, K. Kirshenbaum, J. Paglione et Hui Zhao. Spatially resolved femtosecond pump-probe study of topological insulator Bi₂Se₃. *Physical Review B*, 83(23):235306, juin 2011. ISSN 1098-0121. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.235306>.
- [5] Bo Gao, Gregory V Hartland et Libai Huang. Transient Absorption Spectroscopy of Excitons in an Individual Suspended Metallic Carbon Nanotube. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(18):3050–3055, septembre 2013. ISSN 1948-7185. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jz401497n>.
- [6] Minhaeng Cho. Coherent Two-Dimensional Optical Spectroscopy. *Chemical Reviews*, 108(4):1331–1418, avril 2008. ISSN 0009-2665. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr078377b>.
- [7] Richard R. Ernst. Nuclear magnetic resonance Fourier transform

- spectroscopy. *Chemistry Nobel Lecture*, juin 1992. URL http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1991/ernst-lecture.pdf.
- [8] Kurt Wüthrich. NMR studies of structure and function of biological macromolecules (Nobel Lecture), 2003. ISSN 09252738. URL <http://link.springer.com/10.1023/A:1024733922459>.
- [9] Peter Hamm et Martin Zanni. *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2011.
- [10] John D. Hybl, Allison Albrecht Ferro et David M. Jonas. Two-dimensional Fourier transform electronic spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 115(14):6606–6622, octobre 2001. ISSN 0021-9606. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1398579>.
- [11] Julia R Widom, Neil P Johnson, Peter H von Hippel et Andrew H Marcus. Solution conformation of 2-aminopurine dinucleotide determined by ultraviolet two-dimensional fluorescence spectroscopy. *New Journal of Physics*, 15(2):025028, février 2013. ISSN 1367-2630. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/15/i=2/a=025028?key=crossref.dc08875b8d9d1b76ffd228509e9f9dce>.
- [12] Shaul Mukamel. *Principles of Nonlinear Optics and Spectroscopy*. Oxford University Press, 1999.
- [13] Daniel B. Turner, Patrick Wen, Dylan H. Arias, Keith A. Nelson, Hebin Li, Galan Moody, Mark E. Siemens et Steven T. Cundiff. Persistent exciton-type many-body interactions in GaAs quantum wells measured using two-dimensional optical spectroscopy. *Physical Review B*, 85(20):201303, mai 2012. ISSN 1098-0121. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.201303>.

- [14] Takeshi Suzuki, Rohan Singh, Manfred Bayer, Arne Ludwig, Andreas D Wieck et Steven T Cundiff. Coherent Control of the Exciton-Biexciton System in an InAs Self-Assembled Quantum Dot Ensemble. *Physical Review Letters*, 117(15): 157402, octobre 2016. ISSN 0031-9007. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.157402>.
- [15] Yin Song, Christoph Hellmann, Natalie Stingelin et Gregory D. Scholes. The separation of vibrational coherence from ground- and excited-electronic states in P3HT film. *The Journal of Chemical Physics*, 142(21):212410, 2015. ISSN 0021-9606. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/142/21/10.1063/1.4916325>.
- [16] Antonietta De Sio, Filippo Troiani, Margherita Maiuri, Julien Réhault, Ephraim Sommer, James Lim, Susana F. Huelga, Martin B. Plenio, Carlo Andrea Rozzi, Giulio Cerullo, Elisa Molinari et Christoph Lienau. Tracking the coherent generation of polaron pairs in conjugated polymers. *Nature Communications*, 7:13742, 2016. ISSN 2041-1723. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms13742>.
- [17] Igor Stiopkin, Tobias Brixner, Mino Yang et Graham R. Fleming. Heterogeneous exciton dynamics revealed by two-dimensional optical spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(40):20032–20037, 2006. ISSN 15206106.
- [18] D. Webber, B. L. Wilmer, X. Liu, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, A. D. Bristow et K. C. Hall. Signatures of four-particle correlations associated with exciton-carrier interactions in coherent spectroscopy on bulk GaAs. *Physical Review B*, 94(15):155450, octobre 2016. ISSN 2469-9950. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.155450>.
- [19] Galan Moody, Chandriker Kavir Dass, Kai Hao, Chang-Hsiao Chen, Lain-Jong Li, Akshay Singh, Kha Tran, Genevieve Clark, Xiaodong Xu, Gunnar Berghäuser, Ermin Malic, Andreas Knorr et Xiaoqin Li. Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal di-

- chalcogenides. *Nature Communications*, 6(May):8315, septembre 2015. ISSN 2041-1723. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms9315>.
- [20] Patrick F. Tekavec, Geoffrey A. Lott et Andrew H. Marcus. Fluorescence-detected two-dimensional electronic coherence spectroscopy by acousto-optic phase modulation. *The Journal of Chemical Physics*, 127(21):214307, décembre 2007. ISSN 0021-9606. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2800560>.
- [21] Gaël Nardin, Travis M. Autry, Kevin L. Silverman et S. T. Cundiff. Multidimensional coherent photocurrent spectroscopy of a semiconductor nanostructure. *Optics Express*, 21(23):28617, novembre 2013. ISSN 1094-4087. URL <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-21-23-28617>.
- [22] Alejandro Perdomo-Ortiz, Julia R Widom, Geoffrey a Lott, Alán Aspuru-Guzik et Andrew H Marcus. Conformation and Electronic Population Transfer in Membrane-Supported Self-Assembled Porphyrin Dimers by 2D Fluorescence Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(35):10757–10770, septembre 2012. ISSN 1520-6106. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp305916x>.
- [23] Khadga J Karki, Julia R Widom, Joachim Seibt, Ian Moody, Mark C Lonergan, Tõnu Pullerits et Andrew H Marcus. Coherent two-dimensional photocurrent spectroscopy in a PbS quantum dot photocell. *Nature Communications*, 5: 5869, décembre 2014. ISSN 2041-1723. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms6869>.
- [24] Patrick F Tekavec, Thomas R Dyke et Andrew H Marcus. Wave packet interferometry and quantum state reconstruction by acousto-optic phase modulation. *The Journal of Chemical Physics*, 125(19):194303, novembre 2006. ISSN 0021-9606. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2386159>.

- [25] Lukas Bruder, Marcel Binz et Frank Stienkemeier. Efficient isolation of multiphoton processes and detection of collective resonances in dilute samples. *Physical Review A*, 92(5):053412, novembre 2015. ISSN 1050-2947. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.92.053412>.
- [26] Peter Hamm. Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy : A Practical Approach or : Mukamel for Dummies. 2005. URL <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/beck/CEM987/downloads/Hamm.pdf>.
- [27] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Frank Laloe. *Quantum Mechanics*, volume 1. Wiley-Vch, 1991.
- [28] Mark E Siemens, Galan Moody, Hebin Li, Alan D Bristow et Steven T Cundiff. Resonance lineshapes in two-dimensional Fourier transform spectroscopy. *Optics Express*, 18(17):17699, août 2010. ISSN 1094-4087. URL <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-18-17-17699>.
- [29] Andrew M. Weiner. *Ultrafast Optics*. Wiley, 2008.
- [30] Jin-Sheng Peng et Gao xiang Li. *Introduction to Modern Quantum Optics*. World Scientific, 1998.
- [31] John S. Toll. Causality and the Dispersion Relation : Logical Foundations. *Physical Review*, 104(6):1760–1770, décembre 1956. ISSN 0031-899X. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.104.1760>.
- [32] Peter Yu et Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [33] Tobias Brixner, Jens Stenger, Harsha M Vaswani, Minhaeng Cho, Robert E Blankenship et Graham R Fleming. Two-dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis. *Nature*, 434(7033):625–628, mars 2005. ISSN 0028-0836. URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature03429>.

- [34] Xiaoqin Li, Tianhao Zhang, Shaul Mukamel, Richard P. Mirin et Steven T. Cundiff. Investigation of electronic coupling in semiconductor double quantum wells using coherent optical two-dimensional Fourier transform spectroscopy. *Solid State Communications*, 149(9-10):361–366, 2009. ISSN 00381098. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.12.021>.
- [35] Nicholas J. Turro, J. C. Scaiano et V. Ramamurthy. *Principles of Molecular Photochemistry : An Introduction*. University Science Book, 2008.
- [36] Andrei Tokmakoff. Two-Dimensional Line Shapes Derived from Coherent Third-Order Nonlinear Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(18):4247–4255, 2000. ISSN 1089-5639. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp993207r>.
- [37] Dylan H. Arias, Katherine W. Stone, Sebastiaan M. Vlaming, Brian J. Walker, Mounqi G. Bawendi, Robert J. Silbey, Vladimir Bulovic et Keith A. Nelson. Thermally-limited exciton delocalization in superradiant molecular aggregates. *Journal of Physical Chemistry B*, 117(16):4553–4559, 2013. ISSN 15205207.
- [38] Katherine W Stone, Kenan Gundogdu, Daniel B Turner, Xiaoqin Li, Steven T Cundiff et Keith a Nelson. Two-quantum 2D FT electronic spectroscopy of biexcitons in GaAs quantum wells. *Science (New York, N.Y.)*, 324(5931):1169–73, mai 2009. ISSN 1095-9203. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19478176>.
- [39] Daniel B Turner, Katherine W Stone, Kenan Gundogdu et Keith a Nelson. Three-dimensional electronic spectroscopy of excitons in GaAs quantum wells. *The Journal of chemical physics*, 131(14):144510, octobre 2009. ISSN 1089-7690. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19831455>.
- [40] Robert Goldstein. Pockels Cells Primer. *Laser Focus*, pages 21–26, 1968.
- [41] PHAROS Light Conversion. *Users's manual*.

- [42] M Perry. Multilayer Dielectric Gratings : Increasing the Power of Light. *Science & Technology Review*, (September):25–33, 1995.
- [43] Walter Koechner. *Solid-State Laser Engineering*. Springer, 2006.
- [44] Vladimir Al. Osipov, Xiuyin Shang, Thorsten Hansen, Tõnu Pullerits et Khadga Jung Karki. Nature of relaxation processes revealed by the action signals of intensity-modulated light fields. *Physical Review A*, 94(5):053845, novembre 2016. ISSN 2469-9926. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.94.053845>.
- [45] Giulio Cerullo et Sandro De Silvestri. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of Scientific Instruments*, 74(1):1, 2003. ISSN 00346748. URL <http://link.aip.org/link/RSINAK/v74/i1/p1/s1&Agg=doi>.
- [46] Andrew M. Weiner. Ultrafast optical pulse shaping : A tutorial review. *Optics Communications*, 284(15):3669–3692, juillet 2011. ISSN 00304018. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030401811003750>.
- [47] Bingwei Xu, Jess M. Gunn, Johanna M. Dela Cruz, Vadim V. Lozovoy et Marcos Dantus. Quantitative investigation of the multiphoton intrapulse interference phase scan method for simultaneous phase measurement and compensation of femtosecond laser pulses. *Journal of the Optical Society of America B*, 23(4):750, 2006. ISSN 0740-3224. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=josab-23-4-750>.
- [48] Vadim V. Lozovoy, Igor Pastirk, Katherine a. Walowicz et Marcos Dantus. Multiphoton intrapulse interference. II. Control of two- and three-photon laser induced fluorescence with shaped pulses. *The Journal of Chemical Physics*, 118(7):3187, 2003. ISSN 00219606. URL <http://link.aip.org/link/JCPSA6/v118/i7/p3187/s1&Agg=doi>.

- [49] Patrick F Tekavec, Jeffrey a Myers, Kristin L M Lewis, Franklin D Fuller et Jennifer P Ogilvie. Effects of chirp on two-dimensional Fourier transform electronic spectra. *Optics express*, 18(11):11015–24, mai 2010. ISSN 1094-4087. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20588957>.
- [50] R L Fork, C H Cruz, P C Becker et C V Shank. Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation. *Optics letters*, 12(7):483–5, juillet 1987. ISSN 0146-9592. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19741772>.
- [51] Patrick Nuernberger, Gerhard Vogt, Tobias Brixner et Gustav Gerber. Femtosecond quantum control of molecular dynamics in the condensed phase. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(20):2470–2497, 2007. ISSN 1463-9076. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=b618760a>.
- [52] Bahaa E. A. Saleh et Malvin Carl Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, 1991.
- [53] Zurich Instruments. *HF2LI User Manual - LabOne Edition*. Zurich Instruments, 2017.
- [54] Hamamatsu. *Si APD (Avalanche Photodiode) Selection guide*. Hamamatsu, 2014.
- [55] L. Lepetit, G. Chériaux et M. Joffre. Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, 12(12):2467, décembre 1995. ISSN 0740-3224. URL <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=josab-12-12-2467>.
- [56] E. Bartholdi et R. R. Ernst. Fourier spectroscopy and the causality principle. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 11(1):9–19, 1973. ISSN 00222364.
- [57] Debejyo Chakraborty et Narayan Kovvali. Generalized normal window for digital signal processing. *ICASSP, IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing - Proceedings*, pages 6083–6087, 2013. ISSN 15206149.

- [58] Alexander Thiessen, Jan Vogelsang, Takuji Adachi, Florian Steiner, David Vanden Bout et John M Lupton. Unraveling the chromophoric disorder of poly(3-hexylthiophene). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(38):E3550–6, 2013. ISSN 1091-6490. URL <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3780855&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- [59] Pascal Grégoire, Eleonora Vella, Matthew Dyson, Claudia M. Bazan, Richard Leonelli, Natalie Stingelin, Paul N Stavrinou, Eric R Bittner et Carlos Silva. Excitonic coupling dominates the homogeneous photoluminescence excitation linewidth in semicrystalline polymeric semiconductors. *Physical Review B*, (95):180201, 2017. URL <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.95.180201>.
- [60] Anna Köhler et Heinz Bässler. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2015.
- [61] Martin Pope et Charles E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [62] Michael P. Marder. *Condensed Matter Physics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [63] Michael Kasha. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiation Research*, 20(1):55–71, 1963.
- [64] Frank C. Spano. The spectral signatures of frenkel polarons in H- And J-aggregates. *Accounts of Chemical Research*, 43(3):429–439, 2010. ISSN 00014842.
- [65] Frank C. Spano et Carlos Silva. H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors. *Annual review of physical chemistry*, 65:477–500, 2014. ISSN 1545-1593. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24423378>.
- [66] Oksana Ostroverkhova. Organic Optoelectronic Materials : Mechanisms and Applications. *Chemical Reviews*, 116(22):13279–13412, 2016. ISSN

0009-2665. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.6b00127>.

- [67] Francis Paquin, Hajime Yamagata, Nicholas J. Hestand, Maciej Sakowicz, Nicolas Bérubé, Michel Côté, Luke X. Reynolds, Saif a. Haque, Natalie Stingelin, Frank C. Spano et Carlos Silva. Two-dimensional spatial coherence of excitons in semicrystalline polymeric semiconductors : Effect of molecular weight. *Physical Review B*, 88(15):155202, octobre 2013. ISSN 1098-0121. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.155202>.
- [68] Yifan Yao, Huanli Dong et Wenping Hu. Ordering of conjugated polymer molecules : recent advances and perspectives. *Polymer Chemistry*, 4(20):5197, 2013. ISSN 1759-9954. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3py00131h>.
- [69] Obadiah G. Reid, Jennifer a Nekuda Malik, Gianluca Latini, Smita Dayal, Nikos Kopidakis, Carlos Silva, Natalie Stingelin et Garry Rumbles. The influence of solid-state microstructure on the origin and yield of long-lived photogenerated charge in neat semiconducting polymers. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 50(1):27–37, 2012. ISSN 08876266.
- [70] Frank C. Spano. Modeling disorder in polymer aggregates : The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of Chemical Physics*, 122(23):234701, juin 2005. ISSN 0021-9606. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1914768>.
- [71] Jenny Clark, Carlos Silva, Richard Friend et Frank Spano. Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors : Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene. *Physical Review Letters*, 98(20):206406, mai 2007. ISSN 0031-9007. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.206406>.
- [72] Frank C. Spano, Jenny Clark, Carlos Silva et Richard H. Friend. Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-

- hexylthiophene) thin films. *Journal of Chemical Physics*, 130(7), 2009. ISSN 00219606.
- [73] Kevin Yager. P3HT Chemical Structure. URL <http://gisaxs.com/index.php/Material:P3HT>. Accédé le 21-04-2017.
- [74] Edwards T. Niles, John D. Roehling, Hajime Yamagata, Adam J. Wise, Frank C. Spano, Adam J. Moulé et John K. Grey. J-aggregate behavior in poly-3-hexylthiophene nanofibers. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(2):259–263, 2012. ISSN 19487185.
- [75] H. Yamagata et F. C. Spano. Interplay between intrachain and interchain interactions in semiconducting polymer assemblies : The HJ-aggregate model. *The Journal of Chemical Physics*, 136(18):184901, mai 2012. ISSN 0021-9606. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4705272>.
- [76] H. Yamagata et F. C. Spano. Vibronic coupling in quantum wires : Applications to polydiacetylene. *Journal of Chemical Physics*, 135(5), 2011. ISSN 00219606.
- [77] François Dubin, Romain Melet, Thierry Barisien, Roger Grousson, Laurent Legendre, Michel Schott et Valia Voliotis. Macroscopic coherence of a single exciton state in an organic quantum wire. *Nature Physics*, 2(1):32–35, janvier 2006. ISSN 1476-0000. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphys196>.
- [78] Yin Song, Scott N Clifton, Ryan D Pensack, Tak W Kee et Gregory D Scholes. Vibrational coherence probes the mechanism of ultrafast electron transfer in polymer-fullerene blends. *Nature communications*, 5:4933, janvier 2014. ISSN 2041-1723. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25215959>.
- [79] D. J. Heijs, V. A. Malyshev et J. Knoester. Decoherence of excitons in multichromophore systems : Thermal line broadening and destruction of superradiant emission. *Physical Review Letters*, 95(17):1–4, 2005. ISSN 00319007.

- [80] Khadga Jung Karki, Loni Kringle, Andrew H Marcus et Tõnu Pullerits. Phase-synchronous detection of coherent and incoherent nonlinear signals. *Journal of Optics*, 18(1):015504, 2016. ISSN 2040-8978. URL <http://stacks.iop.org/2040-8986/18/i=1/a=015504?key=crossref.55fca99cc643e164e6899647af258900>.
- [81] Pascal Grégoire, Ajay Ram Srimath Kandada, Eleonora Vella, Chen Tao, Richard Leonelli et Carlos Silva. Incoherent population mixing contributions to phase-modulation two-dimensional coherent excitation spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 147(11):114201, septembre 2017. ISSN 0021-9606. URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4994987>.
- [82] NREL. Efficacités records des cellules photovoltaïques. URL http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg. Accédé le 05-05-2017.
- [83] Christopher Eames, Jarvist M. Frost, Piers R. F. Barnes, Brian C. O'Regan, Aron Walsh et M. Saiful Islam. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications*, 6(May):7497, 2015. ISSN 2041-1723. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/ncomms8497>.
- [84] Ajay Ram Srimath Kandada et Annamaria Petrozza. Photophysics of Hybrid Lead Halide Perovskites : The Role of Microstructure. *Accounts of Chemical Research*, 49(3):536–544, 2016. ISSN 15204898.
- [85] Valerio D'Innocenzo, Giulia Grancini, Marcelo J P Alcocer, Ajay Ram Srimath Kandada, Samuel D Stranks, Michael M Lee, Guglielmo Lanzani, Henry J Snaith et Annamaria Petrozza. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature communications*, 5:3586, 2014. ISSN 2041-1723. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24710005>.
- [86] Ajay Ram Srimath Kandada, Stefanie Neutzner, Valerio D'Innocenzo, Francesco Tassone, Marina Gandini, Quinten A Akkerman, Mirko Prato, Liberato Manna,

- Annamaria Petrozza et Guglielmo Lanzani. Nonlinear Carrier Interactions in Lead Halide Perovskites and the Role of Defects. *Journal of the American Chemical Society*, 138(41):13604–13611, octobre 2016. ISSN 0002-7863. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.6b06463>.
- [87] Chen Tao, Stefanie Neutzner, Letizia Colella, Sergio Marras, Ajay Ram Srimath Kandada, Marina Gandini, Michele De Bastiani, Giuseppina Pace, Liberato Manna, Mario Caironi, Chiara Bertarelli et Annamaria Petrozza. 17.6% Stabilized Efficiency in Low-Temperature Processed Planar Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, 8:8–10, 2015. ISSN 1754-5692. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EE01720C>.
- [88] Francis Paquin, Gianluca Latini, Maciej Sakowicz, Paul-Ludovic Karsenti, Linjun Wang, David Beljonne, Natalie Stingelin et Carlos Silva. Charge Separation in Semicrystalline Polymeric Semiconductors by Photoexcitation : Is the Mechanism Intrinsic or Extrinsic? *Physical Review Letters*, 106(19):197401, mai 2011. ISSN 0031-9007. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.197401>.
- [89] Ajay Ram Srimath Kandada, Stefanie Neutzner, Valerio D’Innocenzo, Francesco Tassone, Marina Gandini, Quinten A Akkerman, Mirko Prato, Liberato Manna, Annamaria Petrozza et Guglielmo Lanzani. Non-linear carrier Interactions in lead halide perovskites and the role of defects. *Journal of the American Chemical Society*, page jacs.6b06463, 2016. ISSN 0002-7863. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.6b06463>.
- [90] Yongbao Sun, Patrick Wen, Yoseob Yoon, Gangqiang Liu, Mark Steger, Loren N. Pfeiffer, Ken West, David W. Snoke et Keith A. Nelson. Bose-Einstein Condensation of Long-Lifetime Polaritons in Thermal Equilibrium. *Physical Review Letters*, 118(1):016602, janvier 2017. ISSN 0031-9007. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.016602>.

- [91] Hui Deng, Hartmut Haug et Yoshihisa Yamamoto. Exciton-polariton Bose-Einstein condensation. *Reviews of Modern Physics*, 82(2):1489–1537, mai 2010. ISSN 0034-6861. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.1489>.
- [92] Vincenzo Savona, Carlo Piermarocchi, Antonio Quattropani, Paolo Schwendimann et Francesco Tassone. Optical properties of microcavity polaritons. *Phase Transitions*, 68(1):169–279, février 1999. ISSN 0141-1594. URL <http://dx.doi.org/10.1080/01411599908224518>.
- [93] S Kéna-Cohen et SR Forrest. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, 4(April):371–375, 2010. URL <http://www.nature.com/nphoton/journal/v4/n6/abs/nphoton.2010.86.html>.
- [94] Jonathan Keeling et Natalia G. Berloff. Exciton-polariton condensation. *Contemporary Physics*, 52(2):131–151, mars 2011. ISSN 0010-7514. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00107514.2010.550120>.
- [95] J. J. Hopfield. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals. *Physical Review*, 112(5):1555–1567, 1958. ISSN 0031899X.
- [96] Stéphane 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 2, 2009.
- [97] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman et E. a. Cornell. Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor. *Science*, 269(5221):198–201, 1995. ISSN 0036-8075. URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.269.5221.198>.
- [98] A. Imamoglu, R. J. Ram, S Pau et Y Yamamoto. Nonequilibrium condensates and lasers without inversion : Exciton-polariton lasers. *Physical Review A*, 53(6):

4250–4253, juin 1996. ISSN 1050-2947. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.53.4250>.

- [99] Hui Deng, Gregor Weihs, David Snoke, Jacqueline Bloch et Yoshihisa Yamamoto. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(26):15318–23, décembre 2003. ISSN 0027-8424. URL <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=307565&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- [100] J Kasprzak, M Richard, S Kundermann, A Baas, P Jeambrun, J M J Keeling, F M Marchetti, M H Szymanska, R André, J L Staehli, V Savona, P B Littlewood, B Deveaud et Le Si Dang. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 443(7110):409–14, septembre 2006. ISSN 1476-4687. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17006506>.
- [101] Alberto Amo, Jérôme Lefrère, Simon Pigeon, Claire Adrados, Cristiano Ciuti, Iacopo Carusotto, Romuald Houdré, Elisabeth Giacobino et Alberto Bramati. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities. *Nature Physics*, 5(11):805–810, septembre 2009. ISSN 1745-2473. URL <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nphys1364>.
- [102] K. G. Lagoudakis, M. Wouters, M. Richard, a. Baas, I. Carusotto, R. André, Le Si Dang et B. Deveaud-Plédran. Quantized vortices in an exciton–polariton condensate. *Nature Physics*, 4(9):706–710, 2008. ISSN 1745-2473. URL <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nphys1051>.
- [103] A Amo, S Pigeon, D Sanvitto, V G Sala, R Hivet, I Carusotto, F Pisanello, G. Lemenager, R. Houdre, E Giacobino, C Ciuti et A Bramati. Polariton Superfluids Reveal Quantum Hydrodynamic Solitons. *Science*, 332(6034):1167–1170, juin 2011. ISSN 0036-8075. URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1202307>.

- [104] Johannes D Plumhof, Thilo Stöferle, Lijian Mai, Ullrich Scherf et Rainer F Mahrt. Room-temperature Bose – Einstein condensation of cavity exciton – polaritons in a polymer. *Nature Materials*, 13(12):1–6, 2013. ISSN 1476-1122. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3925>.
- [105] Mark Steger, Brian Fluegel, Kirstin Alberi, Angelo Mascarenhas, David W Snoke, Loren N Pfeiffer et Ken West. Ultra-low threshold polariton condensation. *Optics Letters*, 42(6):1165, mars 2016. ISSN 15394794. URL <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-42-6-1165>.
- [106] Daniele Sanvitto et Stéphane Kéna-Cohen. The road towards polaritonic devices. *Nature Materials*, (July), 2016. ISSN 1476-1122. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat4668>.
- [107] S. R. K. Rodriguez, A. Amo, I. Sagnes, L. Le Gratiet, E. Galopin, A. Lemaite et J. Bloch. Interaction-induced hopping phase in driven-dissipative coupled photonic microcavities. (May):1–10, 2016. ISSN 2041-1723.
- [108] Na Young Kim et Yoshihisa Yamamoto. *Quantum Simulations with Photons and Polaritons*. Quantum Science and Technology. Springer International Publishing, Cham, 2017. ISBN 978-3-319-52023-0. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-52025-4>.
- [109] Tim Byrnes, Na Young Kim et Yoshihisa Yamamoto. Exciton–polariton condensates. *Nature Physics*, 10(11):803–813, octobre 2014. ISSN 1745-2473. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphys3143>.
- [110] F. Tassone et P. Schwendimann. Bottleneck effects in the relaxation and photoluminescence of microcavity polaritons. *Physical Review B*, 56(12):7554–7563, septembre 1997. ISSN 0163-1829. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.7554>.
- [111] N Takemura, M D Anderson, S Trebaol, S Biswas, D. Y. Oberli, M. T. Portella-Oberli et B Deveaud. Dephasing effects on coherent exciton-polaritons and the

- breakdown of the strong coupling regime. *Physical Review B*, 92(23):235305, décembre 2015. ISSN 1098-0121. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.235305>.
- [112] G. Tosi, G. Christmann, N. G. Berloff, P. Tsotsis, T. Gao, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis et J. J. Baumberg. Sculpting oscillators with light within a nonlinear quantum fluid. *Nature Physics*, 8(3):190–194, janvier 2012. ISSN 1745-2473. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphys2182>.
- [113] A. Askitopoulos, H. Ohadi, a. V. Kavokin, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis et P. G. Lagoudakis. Polariton condensation in an optically induced two-dimensional potential. *Physical Review B*, 88(4):041308, 2013. ISSN 1098-0121. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.88.041308>.
- [114] Richard T. Grant, Paolo Michetti, Andrew J. Musser, Pascal Gregoire, Tersilla Virgili, Eleonora Vella, Marco Cavazzini, Kyriacos Georgiou, Francesco Galeotti, Caspar Clark, Jenny Clark, Carlos Silva et David G. Lidzey. Efficient Radiative Pumping of Polaritons in a Strongly Coupled Microcavity by a Fluorescent Molecular Dye. *Advanced Optical Materials*, pages 1615–1623, 2016. ISSN 21951071.
- [115] L. Mazza, S. Kéna-Cohen, P. Michetti et G. C. La Rocca. Microscopic theory of polariton lasing via vibronically assisted scattering. *Physical Review B*, 88(7):075321, août 2013. ISSN 1098-0121. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.075321>.
- [116] Paolo Michetti et Giuseppe C. La Rocca. Simulation of J-aggregate microcavity photoluminescence. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(19):1–11, 2008. ISSN 10980121.
- [117] Na Young Kim, Kenichiro Kusudo, Congjun Wu, Naoyuki Masumoto, Andreas Löffler, Sven Höfling, Norio Kumada, Lukas Worschech, Alfred Forchel et Yo-

- shihisa Yamamoto. Dynamical d-wave condensation of exciton–polaritons in a two-dimensional square-lattice potential. *Nature Physics*, 7(9):681–686, juin 2011. ISSN 1745-2473. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphys2012>.
- [118] C. W. Lai, N. Y. Kim, S. Utsunomiya, G. Roumpos, H. Deng, M. D. Fraser, T. Byrnes, P. Recher, N. Kumada, T. Fujisawa et Y. Yamamoto. Coherent zero-state and π -state in an exciton–polariton condensate array. *Nature*, 450(7169):529–532, 2007. ISSN 0028-0836. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature06334>.
- [119] Young Kim Na, Chih Wei Lai, Shoko Utsunomiya, Georgios Roumpos, Michael Fraser, Hui Deng, Tim Byrnes, Patrik Recher, Norio Kumada, Toshimasa Fujisawa et Yoshihisa Yamamoto. GaAs microcavity exciton-polaritons in a trap. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 245(6):1076–1080, 2008. ISSN 03701972.
- [120] N Y Kim, K Kusudo, a Löffler, S Höfling, a Forchel et Y Yamamoto. Exciton–polariton condensates near the Dirac point in a triangular lattice. *New Journal of Physics*, 15(3):035032, mars 2013. ISSN 1367-2630. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/15/i=3/a=035032?key=crossref.496ff9f914dd0693deb4fd116d7f0b28>.
- [121] Naoyuki Masumoto, Na Young Kim, Tim Byrnes, Kenichiro Kusudo, Andreas Löffler, Sven Höfling, Alfred Forchel et Yoshihisa Yamamoto. Exciton–polariton condensates with flat bands in a two-dimensional kagome lattice. *New Journal of Physics*, 14(6):065002, juin 2012. ISSN 1367-2630. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/14/i=6/a=065002?key=crossref.3e46ca7d14cc0986b888a9b237b9e070>.
- [122] Hui Deng, Gregor Weihs, David Snoke, Jacqueline Bloch et Yoshihisa Yamamoto. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(26):15318–15323, décembre 2003. ISSN

0027-8424. URL <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.2634328100>.

- [123] Elena Kammann, Hamid Ohadi, Maria Maragkou, Alexey V. Kavokin et Pavlos G. Lagoudakis. Crossover from photon to exciton-polariton lasing. *New Journal of Physics*, 14(10):105003, octobre 2012. ISSN 1367-2630. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/14/i=10/a=105003?key=crossref.0315ab40f676a19b5ebd5cc7ede9c11c>.
- [124] P Wen, G Christmann, J J Baumberg et Keith a Nelson. Influence of multi-exciton correlations on nonlinear polariton dynamics in semiconductor microcavities. *New Journal of Physics*, 15(2):025005, février 2013. ISSN 1367-2630. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/15/i=2/a=025005?key=crossref.6f8634ba42df3811bc37f618bf180be3>.
- [125] N. Takemura, S. Trebaol, M. D. Anderson, V. Kohnle, Y. Léger, D. Y. Oberli, M. T. Portella-Oberli et B. Deveaud. Two-dimensional Fourier transform spectroscopy of exciton-polaritons and their interactions. *Physical Review B*, 92(12):125415, septembre 2015. ISSN 1098-0121. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.125415>.
- [126] Brian L. Wilmer, Felix Passmann, Michael Gehl, Galina Khitrova et Alan D. Bristow. Multidimensional coherent spectroscopy of a semiconductor microcavity. *Physical Review B*, 91(20):1–6, 2015. ISSN 1098-0121. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.201304>.
- [127] Ivan A. Shelykh, Alexey V. Kavokin, Yuri G Rubo, T C H Liew et Guillaume Malpuech. Polariton polarization-sensitive phenomena in planar semiconductor microcavities. *Semiconductor Science and Technology*, 25(1):013001, janvier 2010. ISSN 0268-1242. URL <http://stacks.iop.org/0268-1242/25/i=1/a=013001?key=crossref.3eb9e905d53124142d1dd424b23bfae0>.

- [128] P. Renucci, T. Amand, X. Marie, P. Senellart, J. Bloch, B. Sermage et K. V. Kavokin. Microcavity polariton spin quantum beats without a magnetic field : A manifestation of Coulomb exchange in dense and polarized polariton systems. *Physical Review B*, 72(7):075317, août 2005. ISSN 1098-0121. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.075317>.
- [129] Christopher Coulson, Gabriel Christmann, Peter Cristofolini, Cornelius Grossmann, Jeremy J. Baumberg, Simeon I. Tsintzos, George Konstantinidis, Zacharias Hatzopoulos et Pavlos G. Savvidis. Electrically controlled strong coupling and polariton bistability in double quantum wells. *Physical Review B*, 87(4):045311, janvier 2013. ISSN 1098-0121. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.045311>.
- [130] A. Amo, T. C. H. Liew, C. Adrados, R. Houdre, E. Giacobino, a. V. Kavokin et A. Bramati. Exciton-polariton spin switches. *Nature Photonics*, 4(6): 361–366, juin 2010. ISSN 1749-4885. URL <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2010.79>.
- [131] PhaseTech. 2DQuick Visible hig-rep 2D visible spectrometer datasheet. URL phasetechspectroscopy.com/products/2dquickvisible/PT_2DQ_VIS_Datasheet.pdf. Accédé le 04-07-2017.
- [132] Hao Li, Aurélie Gauthier-Houle, Pascal Grégoire, Eleonora Vella, Carlos Silva-Acuna et Eric R. Bittner. Probing polaron excitation spectra in organic semiconductors by photoinduced-absorption-detected two-dimensional coherent spectroscopy. *Chemical Physics*, 481:281–286, décembre 2016. ISSN 03010104. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.07.004>.
- [133] Martin Aeschlimann, Tobias Brixner, Alexander Fischer, Christian Kramer, Pascal Melchior, Walter Pfeiffer, Christian Schneider, C. Struber, Philip Tuchscherer et Dmitri V Voronine. Coherent Two-Dimensional Nanoscopy. *Science*, 333 (6050):1723–1726, septembre 2011. ISSN 0036-8075. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21835982>.

- [134] S. Roeding et T. Brixner. Multidimensional electronic spectroscopy in molecular beams with mass-resolved ion detection. Dans International Conference on Ultrafast Phenomena (2016), éditeur, *Optical Society of America*.
- [135] A. D. Scaccabarozzi et N. Stingelin. Semiconducting :insulating polymer blends for optoelectronic applications—a review of recent advances. *J. Mater. Chem. A*, 2(28):10818–10824, 2014. ISSN 2050-7488. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4ta01065e>.

