

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

**Étude par spectroscopie résolue en temps des mécanismes de séparation de charges dans des mélanges photovoltaïques**

par  
Simon Gélinas

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

mai, 2009

© Simon Gélinas, 2009.



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude par spectroscopie résolue en temps des mécanismes de séparation de charges dans des mélanges photovoltaïques**

présenté par:

Simon Gélinas

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

|                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| Francois Schiëttekatte, | président-rapporteur   |
| Carlos Silva,           | directeur de recherche |
| Ricardo Izquierdo,      | codirecteur            |
| Andrea Bianchi,         | membre du jury         |

Mémoire accepté le: .....

## RÉSUMÉ

Les hétérojonctions de type II jouent un rôle prépondérant dans les dispositifs opto-électroniques. Nous utilisons des mélanges donneur-accepteur de polyfluorène comme système modèle pour comprendre la dynamique des états excités à l'hétérojonction. Ces excitations interfaciales sont des excitons singulets intra-chaine, des triplets, des paires de polarons et des exciplexes.

Le modèle actuel prévoit que le singulet photogénéré subit une séparation de charge à l'hétérojonction et produit une paire de polarons. Cet état relaxe ensuite vers un exciplexe ou un exciton triplet.

Nous avons effectué des mesures de photoluminescence (PL) résolues temporellement à 10K pour étudier la dynamique de ces espèces. La PL de l'exciplexe décroît initialement selon une exponentielle ( $\tau=41$  ns) tel qu'observé dans la littérature. Cette décroissance a un comportement en deux phases et la seconde composante vit sur plusieurs microsecondes. La dépendance en fluence de la composante retardée est sous-linéaire, indiquant un processus bimoléculaire.

Le spectre de PL retardée comporte aussi de la phosphorescence 0,6 eV en dessous de l'émission du singulet. Confirmant une importante densité d'excitons triplets sur cette longue période.

Par une modélisation de la cinétique du système, nous proposons que l'exciton singulet, puis l'exciplexe, soient régénérés par des polarons séparés spatialement. Cela implique une importante efficacité de génération de polarons (<10%) et un rôle important joué par ces derniers dans la dynamique interfaciale.

Je présente aussi en annexe les travaux que j'ai fait sur un obturateur par effet Kerr optique qui est limité à observer de la PL ultra-rapide.

**Mots clés: Photovoltaïque organique, polyfluorène, hétérojonction, exciplexe, triplet, polarons séparés spatialement, loi de puissance.**

## ABSTRACT

Type-II heterojunctions play a crucial role in organic optoelectronic devices. We use donor-acceptor polyfluorene blends as a model system to understand excited-state dynamics at heterojunctions. These interfacial excitations are intrachain singlet and triplet excitons, geminate polaron pairs, and exciplexes.

Our current understanding of these systems is that photogenerated singlet excitons undergo charge transfer to produce geminate polaron pairs at the heterojunction. These then relax into an exciplex or a triplet exciton.

Time-resolved photoluminescence (PL) spectra were taken at 10K to investigate the interconversion dynamics of these species. The exciplex PL shows initially a 41-ns monoexponential decay that confirms previous reports. However, we observe a biphasic decay at longer times, including a long-lived component over many microseconds. The delayed component has sub-linear excitation fluence dependence. This implies that delayed singlet exciton generation involves a bimolecular annihilation mechanism, a two quasi-particle interaction.

Delayed PL spectra also show phosphorescence at 0.6 eV below the singlet exciton peak. This confirms significant triplet densities over a long period of time. Other studies have shown enhanced triplet generation in the same system.

By means of kinetic modeling, we propose spatially separated polarons as a regeneration route to singlet excitons, and subsequently to exciplexes. This points to a significant yield (<10%) of triplet excitons after interfacial charge separation, and to the central role of these species on the interfacial dynamics.

I also present an appendix on the work I did on an experimental Kerr effect shutter that's limited to measuring ultrafast decays.

**Keywords: Organic photovoltaic, polyfluorene, heterojunctions, exciplex, triplets, spatially separated polarons, power law decay.**

## TABLE DES MATIÈRES

|  |             |
|--|-------------|
| <b>RÉSUMÉ</b> . . . . .  | <b>iii</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> . . . . .                                      | <b>iv</b>   |
| <b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .                            | <b>v</b>    |
| <b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .                            | <b>vii</b>  |
| <b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .                             | <b>viii</b> |
| <b>LISTE DES ANNEXES</b> . . . . .                             | <b>xii</b>  |
| <b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .                              | <b>xiii</b> |
| <b>DÉDICACE</b> . . . . .                                      | <b>xv</b>   |
| <b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .                                 | <b>xvi</b>  |
| <b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b> . . . . .                     | <b>1</b>    |
| <b>CHAPITRE 2 : THÉORIE</b> . . . . .                          | <b>4</b>    |
| 2.1 Interaction photon-matière . . . . .                       | 4           |
| 2.2 Semi-conducteurs organiques . . . . .                      | 5           |
| 2.3 Principe de Frank-Condon . . . . .                         | 8           |
| 2.4 Photophysique . . . . .                                    | 10          |
| 2.5 Résumé . . . . .   | 11          |
| <b>CHAPITRE 3 : EXPÉRIENCES : MONTAGE ET ANALYSE</b> . . . . . | <b>13</b>   |
| 3.1 Absorption . . . . .                                       | 13          |
| 3.2 Photoluminescence . . . . .                                | 17          |
| 3.3 Détecteurs . . . . .                                       | 19          |
| 3.3.1 Caméra CCD intensifiée . . . . .                         | 19          |

|   |  |           |
|---|--|-----------|
| 3.3.2   | Caméra à balayage de fente . . . . .   | 20        |
| 3.3.3   | Porte optique ultra-rapide . . . . .   | 21        |
| 3.4   | Laboratoire . . . . .  | 23        |
| <b>CHAPITRE 4 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (PL) . . . . .</b>          |  | <b>25</b> |
| 4.1   | Revue de la littérature . . . . .  | 25        |
| 4.2   | Confirmation de la littérature . . . . .                                       | 35        |
| 4.3   | Évolution de la forme spectrale de la photoluminescence . . . . .              | 36        |
| 4.3.1   | Dans le temps . . . . .  | 36        |
| 4.3.2   | Selon la puissance d'excitation . . . . .                                      | 39        |
| 4.4   | Extraction des composantes du spectre de photoluminescence . . . . .           | 41        |
| 4.5   | Dépendance en puissance . . . . .  | 42        |
| 4.5.1   | Dépendance en puissance de la photoluminescence initiale et retardée . . . . . | 43        |
| 4.5.2   | De l'évolution temporelle de la photoluminescence . . . . .                    | 48        |
| 4.5.3   | Résumé . . . . .   | 49        |
| <b>CHAPITRE 5 : ANALYSE DES RÉSULTATS ET MODÉLISATION . . . . .</b> |  | <b>50</b> |
| 5.1   | Contexte et survol de la littérature . . . . .                                 | 50        |
| 5.2   | Modèle 1 . . . . .   | 51        |
| 5.3   | Modèle 2 . . . . .   | 54        |
| <b>CHAPITRE 6 : CONCLUSION . . . . .</b>                            |  | <b>57</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>                                      |  | <b>60</b> |

## LISTE DES TABLEAUX

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.I  | Ensemble des transitions possibles. $S_0$ est l'état fondamental, $S_1$ l'exciton singulet, $S_N$ le biexciton, $CT$ l'état de transfert de charge, $E_{xpl}$ l'exciplexe, $SSP$ le polaron séparé spatialement, $SSP^*$ le polaron séparé spatialement généré par $S_N$ et $T_1$ l'exciton triplet. . . . . | 34 |
| 4.II | Ensemble des transitions primaires (p), secondaires à faible puissance (S-) et secondaires à forte puissance (S+) possibles. Les valeurs de $n_{th}$ secondaires intègrent le facteur expérimental $n = 0,7 \pm 0,1$ de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ . . . . .  | 44 |



## LISTE DES FIGURES

- 2.1 **A)** Liens  $\sigma$  dans une molécule de benzène représentés par des lignes pleines. Les cercles gris sont des atomes de carbone et les blancs sont des hydrogènes. **B)** Orbitale électronique P restante sur chaque atome de carbone. **C)** Hybridisation des orbitales P deux à deux pour former des orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ . . . . . 6
- 2.2 Structure et distribution électronique de la cellule primitive du polyacétylène **A)** si les électrons sont distribués uniformément et **B)** si les électrons sont pairés deux à deux. . . . . 7
- 2.3 **A)** Diagramme de Frank-Condon représentant une transition optique d'absorption  $E_{0,v''=0} \rightarrow E_{1,v'=2}$  (bleu) et d'émission  $E_{1,v'=0} \rightarrow E_{0,v''=2}$  (vert) [1]. **B)** Spectre d'absorption et de fluorescence incluant l'ensemble des transitions optiques. Les couleurs sont les mêmes qu'à la figure A). . . . 9
- 3.1 **A)** Spectre d'absorption en fonction de l'énergie de la lumière incidente et schéma des niveaux énergétiques associés aux transitions visibles sur le spectre. **B)** Schéma d'un montage d'absorption en continu. Une source de lumière blanche (S) est envoyée dans un monochromateur (MC) puis sur lame semi-réfléchissante (SF) qui divise le faisceau en la sonde et la référence. Un détecteur (D1) mesure l'intensité de la référence tandis que la sonde traverse l'échantillon (E). La sonde transmise est mesurée par un détecteur (D2) puis un ordinateur recueille les mesures de D1 et D2. . . . . 14
- 3.2 **A)** Schéma des niveaux électroniques ( $S_i$  : singulet,  $T_i$  : triplet, CT : état de transfert de charge) et spectre d'absorption transitoire mesuré à l'énergie de la transition 3. **B)** Deux façons équivalentes de voir le phénomène de PL. **1-** Absorption des photons de l'excitation et génération d'un exciton. **2-** Relaxation non radiative de l'exciton jusqu'au minimum de la bande. **3-** Émission de photons (PL). . . . . 16

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 3.3 | <b>A)</b> Schéma de l'intensificateur d'une ICCD. 1- Flux de photons 2- Photocathode 3- Micro-canaux 4- Phosphore V1- Différence de potentiel entre la photocathode et le phosphore V2- Différence de potentiel entre les extrémités des micro-canaux [2]. <b>B)</b> Image brute de la PL du vert de malachite obtenue avec la caméra à balayage de fente. L'axe horizontal correspond au temps. . . . . | 21 |
| 3.4 | <b>A)</b> Schéma d'une caméra à balayage de fente. La photoluminescence incidente frappe la photocathode (1). Des photoélectrons sont éjectés et déviés par un champ électrique transverse. Les électrons atteignent le phosphore (2) et émettent des photons vers le détecteur CCD (3). . . . .   | 22 |
| 3.5 | Schéma de l'obturateur à effet Kerr optique. . . . .   | 23 |
| 3.6 | Photo du laboratoire : 1. Oscillateur 2. Dragon (Amplificateur) 3. TOPAS 4. Cryostat et porte-échantillon 5. ICCD 6. Caméra à balayage de fente . . . . .  | 24 |
| 4.1 | Schéma d'une hétérojonction distribuée dans le volume, le vert et le blanc représentent les phases de deux polymères distincts. . . . .  | 26 |
| 4.2 | <b>A)</b> Molécule individuelle A, D et exciplexe (AD, état composé de la molécule A et D) dans leur état fondamental (gauche) et excité (droite). L'axe vertical est l'énergie, les lignes horizontales sont des niveaux énergétiques et les lignes verticales sont des électrons. <b>B)</b> Énergie potentielle des états $ A^*D\rangle$ , $ AD\rangle$ et $ A^-D^+\rangle$ . . . . .                  | 28 |
| 4.3 | <b>A)</b> Structure chimique des polymères F8, F8BT, PFB et TFB. <b>B)</b> Énergie des bandes HOMO et LUMO des polymères présentés en A).[3] . . . . .   | 29 |
| 4.4 | Spectre d'absorption du F8BT, PFB et d'un mélange F8BT : PFB (1 : 1).[3] . . . . .   | 30 |
| 4.5 | <b>A)</b> Spectre de PL pour un film de PFB (noir), F8BT (rouge) et un mélange F8BT : PFB (vert). <b>B)</b> Spectre de PL d'un film du mélange F8BT : PFB préparé avec une solution de xylène (noir) et de chloroforme (rouge).[3] 31  | 31 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.6  | <b>A)</b> Image de la PL et de l'EL de la même région d'un film de F8BT : TFB préparé avec du xylène. <b>B)</b> Spectre de déflexion photothermale du PFB (noir), F8BT (rouge) et d'un film de F8BT : PFB (vert) préparé avec du chloroforme.[3] . . . . .  | 32 |
| 4.7  | <b>A)</b> Décroissance temporelle de la PL du PFB (ligne noire, mesurée à 450 nm), F8BT (ligne rouge et grise, mesurée à 540 nm et 620 nm respectivement) et PFB : F8BT (ligne verte, mesurée à 620 nm). <b>B)</b> Effet de l'application d'un champ électrique sur l'intensité de PL de l'exciton et de l'exciplexe d'un film de F8BT :PFB[4]. $-\Delta PL$ est la différence entre un spectre de PL de à 10V et celui à 0V. Le spectre de PL du F8BT pur est fourni à titre de référence. . . . . | 33 |
| 4.8  | Table optique et trajet des faisceaux laser pour une expérience de PL mesurée par la caméra ICCD. . . . .   | 35 |
| 4.9  | Décroissance temporelle de l'intensité de PL associée à l'exciplexe. . .  | 36 |
| 4.10 | Spectres de PL à très faible fluence pour différent temps après l'excitation : 3 ns (rouge), 20-60 ns (vert) et 9.7 $\mu$ s (bleu) . . . . .  | 38 |
| 4.11 | <b>A)</b> Spectre de PL intégré sur la fenêtre temporelle 0-2 ns à une fluence de 4 $\mu$ J. <b>B)</b> Spectres de PL intégré sur la fenêtre temporelle 1-11 $\mu$ s pour différentes fluences d'excitation : 6 $\mu$ J (bleu) et 600 $\mu$ J (rouge). . . . .  | 40 |
| 4.12 | Spectre de PL retardée (1-11 $\mu$ s) à faible puissance d'excitation (ligne bleue) et ajustement (ligne rouge) de trois gaussiennes (noir) pour l'exciton (trait plein), l'exciplexe (trait pointillé) et le triplet (tirets). . . . .   | 42 |
| 4.13 | Intensité intégrée de la PL retardé en fonction de la fluence de l'excitation pour l'exciton singulet (noir), l'exciplex (bleu), l'exciton triplet (rouge). Les lignes pleines (pointillées) sont des droites ajustées sur le logarithme des données à haute (faible) puissance et les paramètres a et b sont associés à l'ajustement $f(x) = ax+b$ . . . . .   | 45 |
| 4.14 | Schéma des niveaux énergétiques. . . . .  | 47 |
| 4.15 | Décroissance temporelle de la PL . . . . .  | 48 |

|     |   |      |
|-----|---|------|
| 5.1 | Intensité intégrée du pic de PL de l'exciplexe en fonction du temps.<br>L'ajustement est la somme d'une exponentielle simple (rouge) et d'une<br>distribution de taux (turquoise) . . . . . | 53   |
| 5.2 | Distribution spatiale des SSP . . . . .   | 54   |
| 5.3 | Schéma énergétique et dynamique du modèle 2. . . . .  | 55   |
| 5.4 | Intensité intégrée du pic de PL de l'exciplexe en fonction du temps.<br>L'ajustement est fait avec le modèle 2. . . . .   | 56   |
| I.1 | Schéma du laboratoire et trajet optique de l'expérience avec l'obturateur<br>à effet Kerr optique. . . . .  | xxii |

## LISTE DES ANNEXES

|                   |  |            |
|-------------------|--|------------|
| <b>Annexe I :</b> | <b>Expérience de photoluminescence résolue en temps par effet Kerr optique . . . . .</b> | <b>xix</b> |
| I.1               | Spectroscopie ultra-rapide . . . . .   | xix        |
| I.1.1             | Survol des méthodes . . . . .  | xix        |
| I.1.2             | Caméra à balayage de fente . . . . .   | xix        |
| I.1.3             | Somme de fréquence . . . . .   | xx         |
| I.1.4             | Somme de fréquence à large bande . . . . .   | xxv        |
| I.1.5             | OEKO : Obturateur par Effet Kerr Optique . . . . .                                       | xxvi       |
| I.1.6             | Choix final : OEKO . . . . .   | xxviii     |
| I.2               | Design de l'expérience . . . . .   | xxix       |
| I.2.1             | Chemin optique et composantes . . . . .  | xxix       |
| I.2.2             | Facteurs de corrections . . . . .  | xxxi       |
| I.2.3             | Résumé . . . . .   | xxxiv      |

## LISTE DES SIGLES

|        |   |
|--------|---|
| AFM    | Microscopie par force atomique<br>( <i>Atomic Force Microscopy</i> )                                |
| CCD    | Capteur CCD<br>( <i>Charge Coupled Device</i> )   |
| CT     | État de transfert de charge<br>( <i>Charge Transfert State</i> )                                    |
| EL     | Électroluminescence   |
| Expl   | Exciplexe   |
| DEL    | Diode électroluminescente   |
| F8     | poly(9,9 -dioctylfluorene)  |
| F8BT   | poly(9,9 -dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)  |
| HOMO   | Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie<br>( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ) |
| ICCD   | Capteur CCD intensifié<br>( <i>Intensified Charge Coupled Device</i> )                              |
| LEMPSU | Laboratoire pour l'Étude des Matériaux de Pointe par Spectroscopie Ultra-rapide                     |
| LUMO   | Orbitale moléculaire libre de plus basse énergie<br>( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )  |
| OEKO   | Obturbateur à Effet Kerr Optique  |
| OLED   | Diode électroluminescente organique<br>( <i>Organic Light Emitting Diode</i> )                      |

|            |  |
|------------|--|
| PFB        | poly(9,9 -dioctylfluorene-co-bis-N,N -(4-butylphenyl)-bis-N,N -phenyl-1,4-phenylenediamine   |
| PL         | Photoluminescence  |
| PLRT       | Photoluminescence Résolue en Temps   |
| PMT        | Tube photomultiplicateur<br>( <i>Photomultiplier Tube</i> )  |
| SSP        | Polarons séparés spatialement<br>( <i>Spacially Seperated Polarons</i> )   |
| TD-DFT     | Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps<br>( <i>Time-Dependant Density Functional Theory</i> )                   |
| TFB        | poly(9,9 -dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)   |
| TOPAS      | Amplificateur paramétrique optique de superfluorescence<br>( <i>Traveling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence</i> ) |
| UV-VIS-NIR | Ultraviolet-Visible-Infrarouge proche<br>( <i>Ultraviolet-Visible-Near Infra-Red</i> )   |

L'important, c'est de participer.



## REMERCIEMENTS

Premièrement, merci maman ! Il y a tant de choses pour lesquelles je pourrais te remercier, mais tu t'en doutes déjà. Le courage et la détermination dont tu fais preuve malgré tout ce qui a pu se passer m'impressionnent. Je suis éternellement reconnaissant de tout ce que tu as fait pour moi.

Merci papa, ça fait longtemps qu'on ne s'est pas parlé, mais malgré tout j'ai tant de bons souvenirs.

Merci Camille, pour être la meilleure ! Tu m'as enduré quand je me réveillais plusieurs fois par nuit pour aller lancer des mesures, quand je travaillais 100 heures semaine pour rédiger mon mémoire en 2,5 semaines, merci de m'aimer malgré tous mes défauts et pour tous les très bons moments qu'on a passés.

Merci Carlos, tu es une inspiration pour moi. Tu sais être motivant, tu sais créer une belle ambiance de travail, tu sais faire le party et être sérieux. Je suis énormément reconnaissant pour toutes les opportunités que tu m'as données et je n'aurais pas pu trouver un meilleur directeur de recherche.

J'aimerais aussi sincèrement remercier tous ceux qui ont travaillé avant moi pour bâtir le laboratoire. Particulièrement Ludo qui a su faire des miracles malgré toutes les intempéries, tu es vraiment un expérimentateur hors pair. Françoise, avec qui collaborer a toujours été très agréable. Mathieu Perrin pour être mon roux préféré, pour tes judicieux conseils et les innombrables heures que tu as passées à m'aider dans le lab. Francis, Ben et T-Hawk pour l'ambiance unique que vous donnez à notre bureau. Il y a peu de bureaux qui peuvent se vanter d'être aussi dynamiques. Ghaouti, pour ton coffre et pour nous avoir endurés dans le bureau. Tous les stagiaires d'été : Laura, Sabrina, Olivier, Caroline, Luc, Simon, Gabrielle, Étienne et Philippe. J'ai adoré travailler avec vous, même si je me plaignais parfois d'avoir trop d'étudiants à superviser. Sabrina, essaie de relaxer un

peu et d'avoir confiance. Olivier, tu m'as vraiment impressionné cet été, bravo ! Laura, tu es vraiment quelqu'un d'exceptionnel, je suis très heureux de t'avoir connu.

Colin pour ta sagesse, ta patience infinie, ton aide continuelle et pour m'avoir intéressé à la spectroscopie. Bouboule pour ton omnipotence, toutes les discussions qu'on a eues, les dégustations d'alcool, le voyage en Corse et parce que tu es toujours prêt à m'aider. Guillaume, pour toutes les heures passées à discuter, dans le bureau, au pub ou dans ta véranda, de questions scientifiques ou non et pour savoir m'arrêter avant que je devienne désagréable. Delphine pour tous les bons souvenirs, les moments de délire, les partys, les discussions, tes bonnes idées, les projets qu'on a entrepris et pour être une meilleure amie extraordinaire.

Richard Martel pour m'avoir inclus dans son équipe lors des congrès scientifiques. J'ai adoré toutes les discussions, autour d'une bière ou d'un scotch. Ta passion pour la science est contagieuse. Janie et Carla pour m'avoir aidé dans le laboratoire de chimie alors que je n'y connaissais pas grand-chose. Benoit, Élyse et Pierre pour les beaux moments passés en congrès. En particulier Benoît qui a subi mon cycle de sommeil atypique. Toute la gang des nanolunchs pour les nombreuses discussions. En particulier Michel Côté pour tes questions, ta motivation de bien enseigner et communiquer, ton amour du fluo et tes films à succès. Sjoerd et M. Leonelli pour m'avoir donné l'opportunité de faire des stages et de m'avoir intéressé à la matière condensée.

Je remercie aussi Élise pour tout ce que tu fais pour nous et pour le RQMP/RQEMP. Ton éternelle joie de vivre apporte quelque chose d'unique au corridor A. Tous ceux qui ont organisé le RQEMP avant et avec moi, cette école d'été est appréciée de tous et c'est grâce à vous. Toute la gang du volley/wally-ball, parce que ça fait du bien de se changer les idées. Ricardo parce que même si on ne s'est pas vu beaucoup, j'ai bien aimé travailler avec toi et ton équipe. Spécialement Florent, avec qui j'ai eu autant de plaisir à travailler qu'à faire le party. Toute la gang de PCB à Bordeaux, j'ai passé des moments magnifiques avec vous, merci de m'avoir si bien intégré parmi vous. Guillaume avec qui c'est toujours aussi agréable de prendre un verre. Adrien pour le sofa et le surf ! Laurence qui a tout fait pour que ma visite soit parfaite. Merci encore.

Merci à Ian et Kiril pour les échantillons sur lesquels j'ai fait ma maîtrise et à Richard Friend pour m'avoir prit l'an prochain.

Un petit mot aussi pour remercier tous ceux avec qui j'ai travaillé à la PHYSUM, j'ai adoré mon expérience. La même chose est vraie pour ceux que j'ai côtoyer à la FAÉ-CUM. Spécialement Julie, Hogue, Ranger, Caron, Brodeur et l'administrateur Maxime Desmarais-Tremblay. J'ai passé des très beaux moments en votre compagnie et j'ai énormément de respect et d'admiration pour vous.

Finalement, un gros merci à PA pour tous ces moments passés à délirer sur les lasers, les crabes, le renard et tant d'autres. Pour la bonne bouffe, le bon alcool, l'absurdité, la musique et tous les bons moments. À Jissé toutes ces discussions autour d'une tasse de thé, notamment pour toutes ces fois où on aurait vraiment dû être en train de faire autre chose. Dan et Bruno, on ne se voit pas souvent, mais c'est toujours aussi agréable. Jon, pour toutes les fois ou on est allé prendre *une* bière, pour toutes ces discussions intéressantes, pour tes critiques intelligentes et constructives sur mes photos et pour être le meilleur coloc. Bref, pour beaucoup de bons moments depuis des années.

Il faut savoir s'arrêter même s'il me reste encore beaucoup de personne à remercier. Vous savez qui vous êtes.

Au nougat et à l'oeuf cosmique appelé supernovae.

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

L'émergence des dispositifs électroniques à base de semi-conducteurs organiques a fortement encouragé la recherche sur ces systèmes. Depuis la première diode électroluminescente organique (OLED)[5], le développement de nouveaux semi-conducteurs organiques a ouvert la voie aux transistors à effet de champ [6] et aux cellules photovoltaïques organiques [7–9]. Bien que la synthèse de ces matériaux relève de la chimie, une compréhension de la physique sous-jacente est une étape cruciale du développement des dispositifs. Qu'il s'agisse de la microstructure [7, 10], de la photophysique [11, 12] ou des phénomènes d'injection électronique [13], la recherche en physique occupe une place importante dans le développement de ce nouveau secteur.

Toutes ces nouvelles technologies ont le potentiel de jouer un rôle prépondérant dans l'économie de demain. En ce sens, elles ont reçu un financement substantiel en plus d'une attention médiatique grandissante. L'intérêt généralisé pour les questions écologiques ne peut que stimuler encore plus l'intérêt grandissant pour ces domaines de recherche. La combinaison de tous ces facteurs a concrétisé mon choix de poursuivre mes études dans ce domaine.

Les mélanges de polymères dérivés de polyfluorènes sont particulièrement intéressants, tant au niveau fondamental qu'appliqué, puisqu'ils font des dispositifs très efficaces (notamment des OLEDs) et les conclusions tirées de leur étude permettent de mieux comprendre l'ensemble des polymères semi-conducteurs. Ils sont suffisamment bien caractérisés pour qu'on les considère comme un système modèle tout en ayant encore suffisamment de mécanismes incompris pour que son étude ait un impact tangible.

Le pionnier des recherches sur les polymères électroluminescents [14, 15], Sir Richard H. Friend, a publié une série d'articles sur les polymères semi-conducteurs dérivés de polyfluorènes [4, 10, 11, 16–26]. L'intérêt initial était à propos du couple F8BT : TFB qui forme une diode électroluminescente extrêmement efficace. Par ailleurs, le couple

F8BT : PFB forme une OLED médiocre, mais une cellule solaire acceptable. Ceci est particulièrement surprenant puisque les molécules PFB et TFB sont semblables et que les énergies de leurs orbitales moléculaires sont très proches. Cette observation est très importante pour l'ensemble de la communauté des semi-conducteurs organiques puisqu'elle apporte des considérations qui vont au-delà de la position énergétique de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale vide de plus basse énergie (LUMO). De plus, une étude approfondie du fonctionnement de ces couples a mené à une série de conclusions remarquables sur l'effet de l'interface sur la séparation de charges [17].

Plus particulièrement, l'analyse du rôle des excitons triplets dans la dynamique électronique comprend un grand nombre de défis scientifiques, tant au niveau de leur détection expérimentale que de l'analyse de leur dynamique. D'un point de vue appliqué, ils contribuent à un mécanisme de perte qui doit être mieux compris afin d'ajuster le design des dispositifs en conséquence [27, 28]. Par ailleurs, un très grand nombre de questions de nature fondamentale proviennent directement de cet état mal compris. Les défis sont grands puisqu'il est difficile à sonder. Plusieurs méthodes indirectes permettent de définir des propriétés d'ensemble de sa dynamique sans pouvoir dresser un portrait quantitatif complet des mécanismes impliqués [16].

Dans cette optique, je vais tout d'abord tenter d'obtenir une mesure directe de l'exciton triplet. Pour ce faire, je vais utiliser des méthodes de photoluminescence résolue en temps (PLRT) afin d'aller sonder la dynamique électronique des états émissifs sur plusieurs microsecondes. Dans cette plage temporelle, les mécanismes rapides tels que les excitons singulets se sont dépeuplés depuis longtemps et les transitions optiques très peu probables deviennent perceptibles. Cette première mesure directe va orienter notre étude pour l'approfondissement de notre compréhension de la dynamique des triplets selon deux axes, soit les propriétés du triplet (évolution temporelle, dépendance en puissance, etc.) et les états qui peuplent et interagissent avec le triplet (état de transfert de charge, biexcitons, etc.). Toutes ces caractérisations se feront par le biais de mesures de

PLRT (chapitre 4) et seront modélisées numériquement (chapitre 5) afin de reproduire les résultats obtenus expérimentalement.

## CHAPITRE 2

### THÉORIE

#### 2.1 Interaction photon-matière

L'ensemble de l'analyse spectroscopique présentée dans le cadre de ce mémoire sonde les niveaux électroniques des polymères et leurs propriétés par des phénomènes d'absorption et d'émission. La première étape pour comprendre l'interaction matière-photon passe par un système simple à niveaux discrets, tel que l'atome d'hydrogène. La règle d'or de Fermi permet alors de calculer l'élément de matrice associée à une transition, médiée par un photon, entre deux états électroniques [29, 30]. Une dérivation complète est disponible dans la référence [31]. Les conclusions importantes sont présentées ci-dessous. À partir de ces prémices, il est possible d'adapter ce système simpliste à des situations plus complexes, telles que celles observées dans les polymères semi-conducteurs.

En représentant le photon par une perturbation sinusoïdale qui est appliquée sur un système à deux niveaux et en résolvant par la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre, on obtient la probabilité de transition :

$$P_{i \rightarrow k}(T) = T \frac{|W_{ki}|^2}{4} \frac{2\pi}{\hbar} \delta_T(E_k - E_i - \hbar\omega) \quad (2.1)$$

Où  $P_{i \rightarrow k}(T)$  est la probabilité de la transition entre l'état  $i$  et  $k$  en fonction du temps,  $T$  le temps,  $W_{ki}$  l'élément de matrice de l'hamiltonien d'interaction  $W_{ik} = \langle k | \widehat{W} | i \rangle$ ,  $E_i$  l'énergie de l'état  $i$ ,  $\hbar\omega$  l'énergie du photon. Si l'on généralise la règle d'or de Fermi à ce système (équation 2.1), on obtient la probabilité de transition par unité de temps suivante :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{4} \left[ |W_{f'i}|^2 \rho(E_{f'} = E_i + \hbar\omega) + |W_{f''i}|^2 \rho(E_{f''} = E_i - \hbar\omega) \right] \quad (2.2)$$

Où  $\rho$  est la densité d'états. On voit ici l'émergence d'un terme en  $E_{f'} = E_i + \hbar\omega$

qui induit de l'absorption et d'un terme en  $E_{f''} = E_i - \hbar\omega$  qui induit de l'émission. Ce résultat est très intéressant puisqu'il quantifie les phénomènes d'absorption et d'émission sans que le champ électromagnétique ait été quantifié préalablement. De plus, il est possible d'étendre ce développement aux longs temps pour prédire une décroissance exponentielle de la probabilité de transition, tel qu'observé expérimentalement.

Cependant, la conservation du moment, de l'énergie, du spin ainsi que des arguments de symétrie couplés avec la théorie des groupes permettent d'interdire plusieurs transitions sans avoir à calculer explicitement l'élément de matrice ( $W_{ik}$ ) qui y est associée. Les détails de ces règles sont expliqués ailleurs [32].

La théorie développée dans cette section concerne un système très idéalisé. Un modèle plus réaliste devrait prendre en compte les phénomènes de désordre et de couplage inter/intra-moléculaire puisqu'ils peuvent modifier le comportement du système de façon substantielle. C'est pourquoi les sections suivantes sont consacrées à adapter ce modèle aux polymères semi-conducteurs.

## 2.2 Semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques, tel que le polyacétylène, émergent de l'alternance de liens carbone-carbone simples et doubles dans une molécule organique[33]. Les orbitales électroniques des atomes de carbone interagissent avec celles des atomes voisins et l'hybridation des orbitales atomiques donne naissance à des orbitales moléculaires. La figure 2.1 présente l'hybridation  $SP_2$  du carbone dans la molécule de benzène qui est composé d'orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  [34].

L'orbitale  $\sigma$  a un rôle plutôt structurel, c'est-à-dire qu'elle forme les liens covalents qui contrôlent la forme du polymère. Elle interagit peu avec les ondes électromagnétiques et son influence peut être incluse, avec celle des électrons de coeur, dans la constante diélectrique du polymère.

L'orbitale  $\pi$ , la dernière orbitale électronique occupée, est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) tandis que l'orbitale  $\pi^*$ , la première orbitale moléculaire libre, est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces orbitales sont



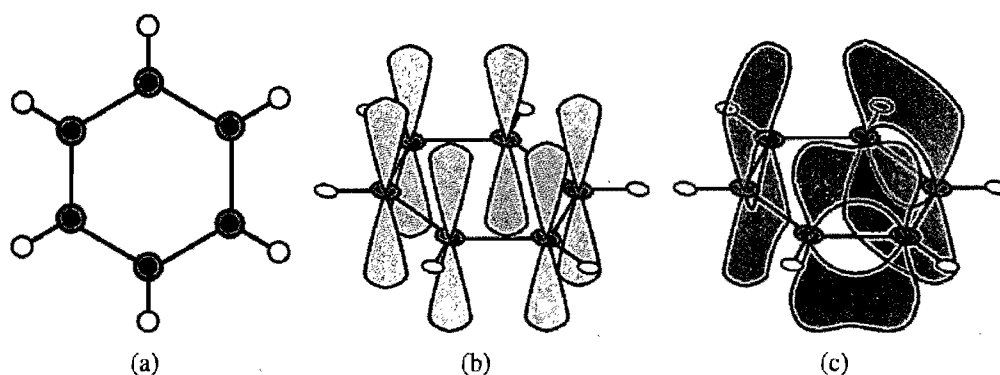


Figure 2.1 – A) Liens  $\sigma$  dans une molécule de benzène représentés par des lignes pleines. Les cercles gris sont des atomes de carbone et les blancs sont des hydrogènes. B) Orbitale électronique P restante sur chaque atome de carbone. C) Hybridisation des orbitales P deux à deux pour former des orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ .

l'analogie organique des bandes de valence et de conduction dans les semi-conducteurs inorganiques. Elles ont un rôle très important dans la photophysique du polymère puisqu'elles définissent la bande interdite du semi-conducteur ( $E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ).

L'alternance de liens simples et doubles provient de l'hybridation  $SP_2$  du carbone qui forme une structure plane de 3 liens covalents (orbitales  $\sigma$ , figure 2.1 A), l'électron P (figure 2.1 B) restant est alors païré avec celui d'un carbone voisin pour former un double lien (orbitale  $\pi$ , figure 2.1 C). Puisque le double lien peut aussi bien se former avec le voisin de droite que celui de gauche, le système est une superposition des deux états connue sous le nom d'orbitale électronique  $\pi$ .

Il ne faut toutefois pas supposer que la densité électronique est uniforme, mais bien voir l'alternance des liens simples et doubles. Afin de mieux schématiser cette nuance, une molécule de polyacétylène est présentée à la figure 2.2. La ligne pointillée symbolise un électron distribué également sur ses deux voisins (figure 2.2 A) tandis que l'alternance de liens simples et doubles localise les électrons sur un des deux liens (figure 2.2 B). La cellule primitive est de longueur L en A) et contient un seul électron, soit une bande à demi remplie, tandis qu'elle est de longueur 2L en B) et contient 2 électrons, soit une bande pleine. La seconde structure est favorisée énergétiquement, c'est pourquoi il n'y a pas de métaux organiques intrinsèques. Il est souvent possible de doper des polymères pour qu'ils conduisent [33].

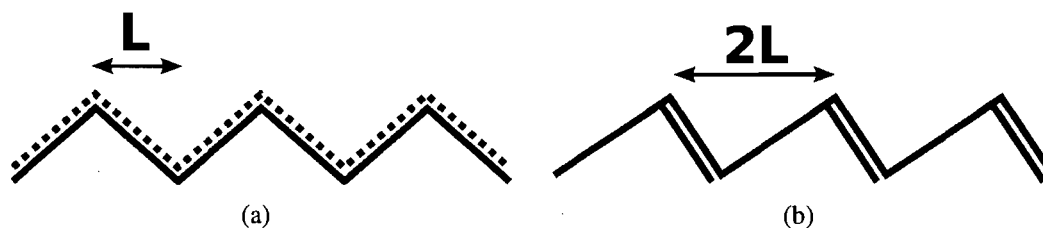


Figure 2.2 – Structure et distribution électronique de la cellule primitive du polyacétylène **A)** si les électrons sont distribués uniformément et **B)** si les électrons sont paillés deux à deux.

L'étude des semi-conducteurs organiques amène son lot de nouvelles interactions dont on doit tenir compte dans l'élaboration d'un modèle cohérent avec l'expérience. Ces systèmes sont généralement désordonnés, flexibles et la dynamique électronique est fortement couplée aux phonons du système. Cette déviation du cristal parfait complique substantiellement les modèles théoriques et oblige un certain nombre d'approximations.

Dans un article publié en 1927, Born et Oppenheimer proposent de découpler les composantes nucléaire et électronique de la fonction d'onde[35]. La conséquence directe de cette approximation est de séparer l'hamiltonien en deux termes : un pour l'interaction électronique et un autre pour le mouvement des atomes (composante nucléaire). Ceci est justifié puisque les processus électroniques ont lieu sur des échelles de temps très rapide et les noyaux sont immobiles pendant ces courtes périodes. Dans les faits, cela permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour la composante électronique en considérant les noyaux comme un potentiel constant dans le temps. Par la suite, on peut résoudre l'équation de Schrödinger pour le mouvement atomique en supposant une réorganisation instantanée des électrons[36].

De plus, puisque ces structures sont relativement flexibles, une modification de la densité électronique peut amener une déformation du polymère. Le polyacétylène et le benzène sont des bons exemples de ces déformations. En effet, les liens doubles sont plus courts que les liens simples à cause de leur densité électronique plus élevée. Par ailleurs, la photogénération d'excitons est un autre exemple où la modification locale de la densité électronique induit un changement structurel, dans ce cas le polymère s'aplanit

lorsqu'il est dans l'état excité. La restructuration stabilise l'exciton et contribue à la forte énergie de liaison des excitons dans les milieux organiques. Cette énergie peut atteindre plusieurs centaines de meV, soit des valeurs beaucoup plus élevées que dans les semi-conducteurs inorganiques. Afin d'intégrer toutes ces considérations dans un modèle cohérent, le principe de Frank-Condon est présenté à la section suivante.

### 2.3 Principe de Frank-Condon

Le principe de Frank-Condon permet d'expliquer la dynamique excitonique dans les semi-conducteurs organiques [37, 38]. La figure 2.3 A) présente un schéma du processus d'absorption et d'émission d'un photon dans ce modèle. Les états électroniques, dénotés  $E_i$ , sont composés d'une série d'états vibroniques issus du fort couplage avec les phonons du système. Ces états sont séparés d'une énergie  $\hbar\omega_{vib}$  et les transitions optiques sont permises vers tous ces états [34].

La transition optique entre l'état  $E_0$  et  $E_1$  peut se faire vers chacun des états vibroniques de l'état  $E_{1,v'}$ . Le coefficient d'absorption de chacune des bandes peut être calculée par la formule :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega N n}{3\hbar\epsilon_0 c} |\mu_{fi}|^2 \sum_{N_f!} \frac{e^S S^{N_f}}{N_f!} \delta(\omega - \omega_{fi} - N_f \omega_{vib}) \quad (2.3)$$

où  $\alpha$  est l'absorption,  $\omega$  la fréquence,  $N_f!$  les états vibroniques,  $n$  l'indice de réfraction,  $|\mu_{fi}|^2$  l'élément de matrice de la transition calculée par la règle d'or de Fermi,  $S$  le facteur de Huang-Rhys correspondant au nombre de quanta de vibration qui couple avec l'état électronique,  $\omega_{fi}$  l'énergie de la transition  $f \rightarrow i$  et  $\omega_{vib}$  la fréquence entre les modes vibroniques de l'état.

L'axe horizontal de la figure 2.3 A) est la coordonnée de réaction,  $q_i$ , qui représente la réorganisation structurale de la molécule. Puisque les matériaux organiques sont plutôt souples, une modification des états électroniques peut induire un changement structural. Généralement, la présence d'un exciton occasionne un aplanissement de la molécule.

On sait que les ions bougent très lentement, c'est pourquoi on a pu faire l'approxi-

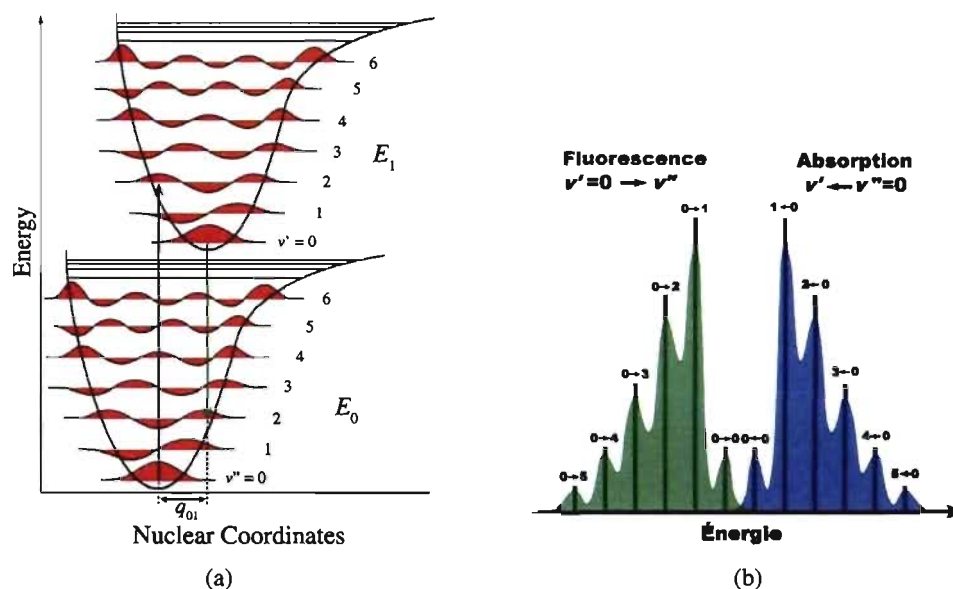


Figure 2.3 – **A)** Diagramme de Frank-Condon représentant une transition optique d'absorption  $E_{0,v''=0} \rightarrow E_{1,v'=2}$  (bleu) et d'émission  $E_{1,v'=0} \rightarrow E_{0,v''=2}$  (vert) [1]. **B)** Spectre d'absorption et de fluorescence incluant l'ensemble des transitions optiques. Les couleurs sont les mêmes qu'à la figure A).

mation de Born-Oppenheimer. Le changement structural survient donc sur des échelles de temps bien plus longues, expliquant pourquoi les transitions électroniques sont représentées par des flèches verticales sur le diagramme. Suite à l'excitation, l'électron va descendre vers l'état vibronique de plus basse énergie par des mécanismes non radiatifs. Le déplacement de l'état excité le long de l'axe  $q$  indique une réorganisation structurale de la molécule pendant cette période.

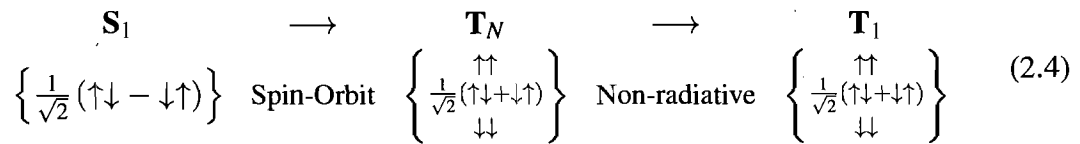
Une fois que l'électron est dans le bas de l'état  $E_1$ , il peut recombiner vers chacun des états vibroniques de l'état  $E_{0,v''}$ . C'est pourquoi la fluorescence est l'image miroir du spectre d'absorption, centrée sur la transition  $E_{00} \rightarrow E_{10}$ . La figure 2.3 B) présente un exemple de spectre d'absorption et d'émission ainsi que les transitions associées aux états vibroniques.

Expérimentalement, on observe un décalage, appelé décalage de Stokes, entre le pic 0 de l'absorption et de l'émission. Le réarrangement de l'état excité est responsable de ce décalage puisqu'il réduit l'énergie de la transition  $E_{10} \rightarrow E_{00}$  par rapport à celle de

la transition  $E_{00} \rightarrow E_{10}$  [39]. Pour des molécules en solution, ce décalage est associé à l'interaction avec le solvant.

## 2.4 Photophysique

L'ensemble des mécanismes photophysiques présentés précédemment traite des excitons singulets ( $S_i$ , où  $i = 1, 2, \dots, N, \dots$  correspond aux différents états excités par ordre croissant d'énergie), c'est-à-dire que les spins de l'électron et du trou qui forment l'exciton sont antiparallèles ( $\uparrow\downarrow$  et  $\downarrow\uparrow$ ) [40]. La raison pour cela est bien simple, la discussion a porté sur les transitions optiques et elles doivent conserver le spin. Cependant, pendant le temps de vie de l'exciton, le couplage spin-orbite peut causer une inversion de spin :



Un tel exciton est appelé triplet ( $T_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N, \dots$ ) et a un temps de vie bien plus long que le singulet puisque les transitions optiques lui sont interdites. Après avoir relaxé ( $T_N \rightarrow T_1$ ), les triplets vont lentement retomber dans l'état fondamental ( $S_0$ ) par voies non-radiative (émission de phonons) ou radiative (phosphorescence) selon les propriétés du système [41].

Tous les processus présentés précédemment sont unimoléculaire, c'est-à-dire qu'un seul exciton est impliqué dans la transition. Cependant, lorsque la densité d'exciton est importante, il faut tenir compte des effets bimoléculaires (interactions à deux corps, excitons-excitons). Ils prennent la forme d'annihilation singulet-singulet ( $S_1 + S_1 \rightarrow S_N + S_0$ ) ou triplet-triplet ( $T_1 + T_1 \rightarrow S_N + S_0$ ) [42] et ne sont pas linéaires avec la densité d'excitons. Ces phénomènes nécessitent une superposition de deux excitons pour arriver, c'est pourquoi ils sont proportionnels au carré de la densité excitonique. Ce comportement est bien modélisé par l'équation[43] :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\gamma N(t) - \beta N(t)^2 \quad (2.5)$$

où  $N(t)$  est la densité d'excitons,  $\gamma$  la perte par processus radiatif et  $\beta$  la perte par le processus bimoléculaire. Le terme  $\gamma$  est prédit par la règle d'or de Fermi et  $N(t) \propto e^{-\gamma t}$  si la contribution de  $\beta$  est négligeable. Les choses changent lorsque le terme non linéaire devient important, la décroissance initiale est perturbée, mais le comportement pour les longs temps reste exponentiel. Si l'on s'intéresse à la densité de  $S_N$  produite, on voit que la dépendance en densité n'est pas toujours quadratique. Lorsque la densité est très importante, la dépendance devient linéaire puisque tous les excitons initiaux sont transformés en  $S_N$ . Finalement, les états  $S_N$  peuvent fissionner en triplets si les conditions de conservation d'énergie sont satisfaites [34, 43].

## 2.5 Résumé

La compréhension de la dynamique électronique des semi-conducteurs organiques passe par une adaptation des propriétés physiques connues à ce nouveau système. La première étape pour comprendre l'interaction lumière-matière est d'utiliser la règle d'or de Fermi pour calculer la probabilité de transition d'un état vers un autre.

Les polymères ont toutefois une structure électronique plus complexe que le modèle développé pour un atome seul. L'hybridation des états électroniques atomiques donne naissance à une structure d'orbitales moléculaires où les bandes HOMO et LUMO agissent un peu comme des bandes de valance et de conduction.

On effectue ensuite l'approximation de Born-Oppenheimer qui stipule que les termes nucléaires et électroniques de l'hamiltonien sont découplés puisque les transitions électroniques sont beaucoup plus rapides. Il en découle le principe de Frank-Condon qui explique la structure vibronique des spectres d'absorption et de photoluminescence des molécules organiques.

Les excitons présentés précédemment sont appelés singulets puisque les spins de l'électron et du trou qui le compose sont antiparallèles. Le couplage spin orbite peut inverser un de ces spins et générer des excitons triplets qui sont responsables de la phosphorescence. En plus de ces phénomènes, des processus d'annihilation bimoléculaire entre les excitons peuvent peupler des états à plus haute énergie. Ces états peuvent en-

suite relaxer ou se scinder en triplets.

## CHAPITRE 3

### EXPÉRIENCES : MONTAGE ET ANALYSE

La compréhension de la photophysique des polymères passe par un amalgame de méthodes spectroscopiques complémentaires. C'est pourquoi je vais présenter brièvement les principales expériences que nous avons utilisées et expliquer leur fonctionnement. Dans un premier temps, je présenterai les montages et leur implantation dans notre laboratoire puis, dans un deuxième temps, j'expliquerai la physique qu'il est possible d'obtenir de ces mesures. Je vais débiter par l'explication des expériences en continu puisqu'elles sont généralement bien plus simples, tant à comprendre qu'à réaliser, et donnent une belle vue d'ensemble de la photophysique du système étudié. Je continuerai avec les méthodes plus sophistiquées, telles que les expériences résolues en temps, qui permettent d'approfondir certains aspects obtenus dans les expériences en continu. Je terminerai cette discussion par une brève présentation des infrastructures que j'ai utilisées qui ne sont pas incluses dans les catégories précédentes.

#### 3.1 Absorption

L'absorption est le transfert de l'énergie d'une onde électromagnétique vers les électrons du matériel. Cette mesure est très utilisée pour l'étude des polymères semi-conducteurs puisque leur bande interdite se trouve souvent dans le visible, où la mesure est la plus facile à effectuer. Les détails de la théorie sous-jacente aux phénomènes d'absorption sont présentés dans la section 2.3 et je vais supposer une compréhension de ceux-ci dans les discussions qui suivent.

Bien que j'ai effectué peu de mesures d'absorption dans le cadre de mes recherches, la compréhension de cette mesure est essentielle pour analyser la littérature pertinente. Les états que je vais sonder sont très difficiles à mesurer par des méthodes directes et les expériences d'absorption sont souvent la seule façon de sonder le système. En effet, une mesure d'absorption permet d'extraire les différentes bandes d'absorption associées à



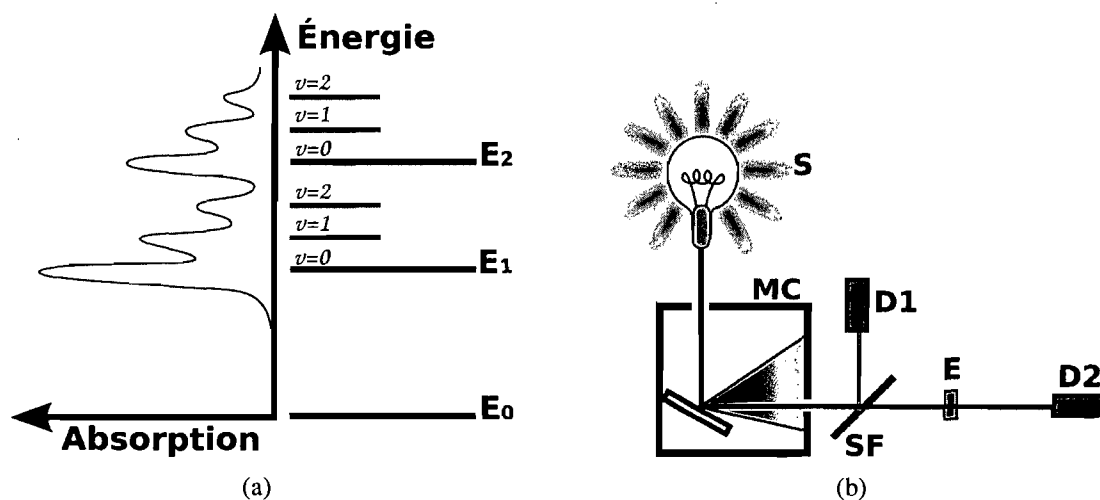


Figure 3.1 – A) Spectre d'absorption en fonction de l'énergie de la lumière incidente et schéma des niveaux énergétiques associés aux transitions visibles sur le spectre. B) Schéma d'un montage d'absorption en continu. Une source de lumière blanche (S) est envoyée dans un monochromateur (MC) puis sur lame semi-réfléchissante (SF) qui divise le faisceau en la sonde et la référence. Un détecteur (D1) mesure l'intensité de la référence tandis que la sonde traverse l'échantillon (E). La sonde transmise est mesurée par un détecteur (D2) puis un ordinateur recueille les mesures de D1 et D2.

des états de la structure électronique du matériel étudié. L'expérience sonde les états qui peuvent être excités par une transition directe à partir de l'état fondamental, ce processus est illustré à la figure 3.1 A).

**Absorption en continu** L'expérience d'absorption en continu permet d'obtenir des informations sur les états énergétiques du système à l'équilibre [44]. La figure 3.1 B présente une expérience d'absorption typique.

1. La source émet un *continuum* de lumière dans la plage spectrale d'intérêt. Les régions du proche infrarouge, du visible et l'ultra-violet (NIR-UV-VIS) sont généralement utilisées.
2. La lumière est ensuite filtrée par un monochromateur afin de choisir une longueur d'onde précise qui ira sonder l'échantillon. Le monochromateur peut effectuer un balayage en longueur d'onde qui permet de reconstruire la réponse du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

3. Le faisceau sonde est envoyé sur l'échantillon où il sera atténué par les phénomènes d'absorption associés aux niveaux électroniques.
4. Un échantillon du faisceau sonde est mesuré par une photodiode afin d'avoir une référence tandis que le reste du faisceau est envoyé à travers l'échantillon et mesuré par une seconde photodiode.
5. L'absorption est une mesure de l'atténuation du faisceau sonde en le comparant à l'intensité de la référence. En connaissant l'épaisseur de l'échantillon étudié ( $z$ ) et l'équation de Beer-Lambert (équation 3.1), il est possible de trouver le coefficient d'atténuation  $\alpha$  avec l'équation 3.2.

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (3.1)$$

$$\Delta I = \frac{I_{ref} - I_{sonde}}{I_{ref}}$$

$$\Delta I = \frac{I_0 - I_0 e^{-\alpha z}}{I_0}$$

$$\Delta I = 1 - e^{-\alpha z}$$

$$\alpha = -\frac{\ln(1 - \Delta I)}{z} \quad (3.2)$$

**Absorption transitoire** L'absorption transitoire est une méthode pompe-sonde qui permet de mesurer le temps de vie de plusieurs mécanismes, notamment le peuplement des états électroniques [44]. Une explication détaillée de cette méthode et de son implémentation dans notre laboratoire est disponible ailleurs [45]. Je trouve cependant important de préciser l'analyse physique qui en découle puisque mon travail se base sur plusieurs résultats obtenus par cette méthode. Plus particulièrement, les taux de transitions entre les états intermédiaires expérimentaux vont me permettre de modéliser la dynamique du système.

Initialement, une impulsion (la pompe) vient exciter une certaine transition optique. Après un certain délai temporel, une impulsion de lumière blanche (la sonde) vient mesurer un spectre d'absorption des états excités. En variant ce délai, on voit le spectre

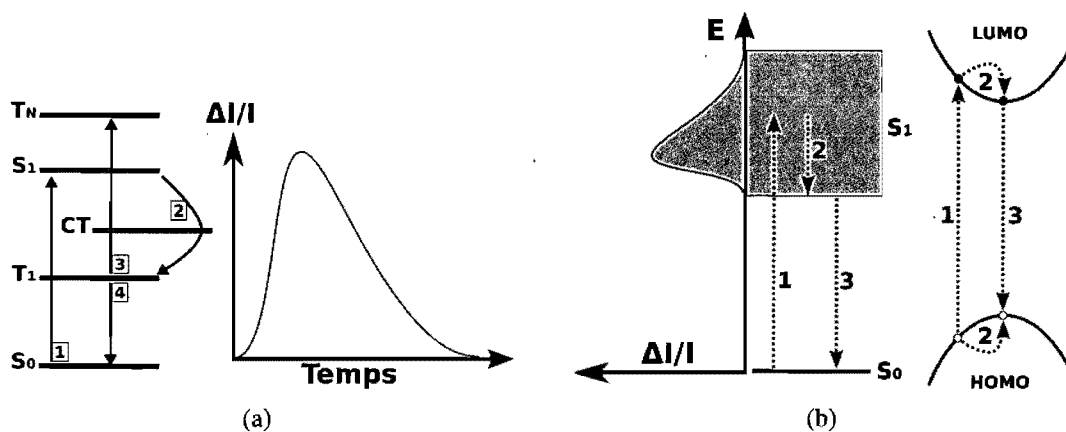


Figure 3.2 – A) Schéma des niveaux électroniques ( $S_i$  : singulet,  $T_i$  : triplet, CT : état de transfert de charge) et spectre d'absorption transitoire mesuré à l'énergie de la transition 3. B) Deux façons équivalentes de voir le phénomène de PL. 1- Absorption des photons de l'excitation et génération d'un exciton. 2- Relaxation non radiative de l'exciton jusqu'au minimum de la bande. 3- Émission de photons (PL).

d'absorption changer en fonction du temps. Comparativement à l'expérience en continu où seul l'état fondamental est peuplé, ici chaque état intermédiaire qui a une population non nulle va absorber pour chaque transition possible. Cela fait un très grand nombre de pics d'absorption possibles, notamment certains qui peuvent avoir la même énergie. C'est pourquoi associer les pics d'absorption est généralement plus compliqué que pour l'expérience en continu, mais la résolution temporelle nous aide à séparer les différentes composantes qui se superposent. En associant les énergies de ces pics à des états, il est possible de suivre le dépeuplement de ces états dans le temps puisque l'absorption d'un état est proportionnelle à sa population. Cette mesure est très importante pour les états non émissifs, tels que les charges et les triplets qui peuvent difficilement être sondés autrement.

En exemple, l'évolution temporelle de la transition de l'exciton triplet  $T_1 \rightarrow T_N$  à 1,5 eV du F8BT est présentée à la figure 3.2 A) [28]. La mesure expérimentale est  $\Delta I/I$  et elle correspond à la population de l'état  $T_1$ . Il n'y a aucune absorption initialement ( $\Delta I/I=0$ ) parce que l'état triplet n'est pas peuplé. L'impulsion pompe vient peupler l'exciton singulet (transition 1,  $S_0 \rightarrow S_1$ ) qui va ensuite relaxer vers le triplet (transition 2,  $S_1 \rightarrow CT \rightarrow T_1$ ). Initialement, la population du triplet augmente rapidement, ce qui

se reflète par une montée de l'absorption transitoire (transition 3,  $T_1 \rightarrow T_N$ ). Ensuite, la population du triplet diminue lentement puisqu'il recombine vers l'état fondamental (transition 4,  $T_1 \rightarrow S_0$ ). Un ajustement sur cette décroissance nous donne le temps de vie de cet état. Une modélisation plus complète peut s'avérer nécessaire lorsque le système devient complexe et que plusieurs états sont couplés.

### 3.2 Photoluminescence

La PL est la méthode que j'ai utilisée pour sonder les systèmes qui seront traités au chapitre 4. Elle permet de déterminer l'énergie des transitions optiques permises ainsi que de mesurer le temps de vie des espèces émissives. Avant de faire une mesure de PL, il est souhaitable d'obtenir un spectre d'absorption, tel que présenté à la section 3.1, afin de trouver les bandes d'absorption des états à étudier.

La figure 3.2 B) schématise le parcours énergétique d'un exciton photogénéré. Expérimentalement, nous ajustons l'énergie de l'excitation afin de maximiser son absorption dans la bande choisie. Les excitons photogénérés par l'excitation relaxent ensuite rapidement par des mécanismes non radiatifs jusqu'au bas de la bande, d'où ils recombineront de façon radiative. Les photons ainsi générés sont récoltés puis acheminés à des instruments de mesure.

Pour une certaine énergie d'excitation, on mesure l'intensité de la PL en fonction de la longueur d'onde de cette dernière. Les différents pics du spectre de PL peuvent être associés à des transitions d'un état à un autre. La transition généralement observée est la recombinaison de l'exciton vers l'état fondamental, mais plusieurs autres phénomènes peuvent avoir lieu [46]. Les principaux sont la progression vibronique, l'émission des excitons triplet par couplage spin-orbite, les états de transfert de charge à une hétérojonction (exciplexes) et les biexcitons lorsque la fluence de l'excitation est élevée.

**Photoluminescence en continu** La photoluminescence en continu consiste à exciter un échantillon avec une source laser continue et de mesurer la photoluminescence. Le schéma de l'expérience de PL que j'ai utilisé pour les spectres de PL et de PLRT est

présenté à la figure 4.8 et expliqué à la section 4.1. Dans une mesure de PL en continu, le système est dans un équilibre dynamique où l'énergie dissipée par l'ensemble des phénomènes de relaxation équivaut à l'énergie absorbée du laser pompe [44].

1. L'absorption du laser par l'échantillon génère une population d'excitons (transition 1 sur la figure 3.2 B) à une énergie égale à celle du photon. Le schéma de gauche présente l'état  $s_1$  (l'exciton) comme une bande énergétique vers laquelle une transition directe de l'état  $S_0$  est possible tandis que le schéma de droite montre une transition de la HOMO vers la LUMO. Ces deux schémas sont équivalents.
2. Les excitons relaxent par des phénomènes non radiatifs. Le schéma de gauche présente l'énergie de l'exciton qui diminue tandis que le schéma de droite montre l'électron et le trou qui relaxent vers le minimum de la bande. Cette transition est généralement assez rapide [39]. Si d'autres états sont accessibles quelque part dans la bande, il peut y avoir un branchement vers ces états.
3. L'émission radiative de l'exciton se fait à partir du bas de la bande puisque le temps caractéristique de la transition est généralement lent comparé à la relaxation intrabande. S'il y a eu transfert vers d'autres états, ces excitons peuvent être régénérés à des temps très différents de leur temps de vie initial.

La PL continu n'est toutefois pas capable de mesurer ces états intermédiaires puisqu'elle sonde le régime d'équilibre dynamique. Pour comprendre en détail les systèmes ayant plusieurs états intermédiaires, les mesures temporelles sont souvent nécessaires puisqu'elles permettent d'observer plusieurs états émettant à la même énergie si leur temps de vie est différent.

**Photoluminescence résolue en temps** Les mesures de photoluminescence résolues en temps permettent de compléter le portrait préliminaire dressé par les mesures continues. En plus de savoir quelles transitions sont émissives, on peut leur associer des temps de vie et comprendre la dynamique du système. Par ailleurs, certaines transitions de très faible intensité, telle que la recombinaison radiative de l'état triplet, se font sur des

temps très longs. En regardant longtemps après une excitation laser, les composantes qui dominent initialement le spectre de PL disparaissent et les composants à long temps de vie deviennent visibles. Dans un laboratoire comme le nôtre, la caméra ICCD nous permet à la fois de faire des mesures intégrées et résolues en temps. Cet atout majeur, complété par les autres expériences décrites dans cette section, permet de couvrir en continu la plage 100fs-1ms, soit entre la durée de l'impulsion laser et le taux de répétition du laser.

### **3.3 Détecteurs**

Les détecteurs sont des éléments essentiels des mesures résolues en temps puisque c'est leurs propriétés qui dictent la qualité de la mesure. Une description de l'expérience passe donc nécessairement par une présentation des détecteurs utilisés. La caméra ICCD est celle que j'ai utilisée pour toutes les mesures présentées dans ce mémoire tandis que les autres caméras sont des projets en cours d'implantation auxquels j'ai apporté une contribution significative.

Les principales qualités qui sont recherchées pour un détecteur sont : la plage dynamique, le rapport signal/bruit, la plage temporelle accessible et la résolution temporelle. La plage dynamique est le nombre de valeurs intermédiaires entre le signal minimal et maximal mesurable tandis que le rapport signal/bruit est le rapport entre l'intensité du signal et l'amplitude des fluctuations parasites aléatoires. La plage temporelle fait référence à la période entre le délai le plus court et le plus long qu'il est possible de mesurer et la résolution temporelle est la précision temporelle de la mesure.

#### **3.3.1 Caméra CCD intensifiée**

La caméra ICCD (Intensified Charge Coupled Device) est composée d'une caméra CCD devant laquelle est placé un intensificateur [47]. L'intensificateur est un dispositif qui convertit les photons incidents en électrons et les multiplie en générant une cascade d'électrons dans des micro-canaux. Les avalanches d'électrons ainsi générées vont ensuite être retransformées en photons par une plaque de phosphore, tout en ayant préservé

leur position spatiale grâce aux micro-canaux. Une caméra CCD traditionnelle peut ensuite mesurer le flux de photons comme dans une expérience de PL traditionnelle.

La figure 3.3 A) présente un intensificateur composé d'une photocathode (2), d'une plaque à micro-canaux (3) et d'une couche de phosphore (4). On y voit aussi deux différences de potentiel appliqué dans l'intensificateur. La première entre la photocathode et le phosphore (V1) est plutôt faible et sert à ouvrir et éteindre la caméra rapidement. La seconde (V2), de l'ordre de quelques kV, est appliquée le long des micro-canaux afin que les électrons éjectés de la photocathode accélèrent et frappent violemment les parois des micro-canaux, éjectant des électrons supplémentaires. L'avalanche d'électrons ainsi générés va finalement toucher le phosphore et émettre des photons vers la CCD. Les micro-canaux agissent comme un ensemble de petits tubes photomultiplicateurs (PMT) amplifiant le signal individuellement pour chaque pixel. Ceci est un énorme avantage sur les PMT traditionnels puisqu'il est possible de mesurer les spectres de PL bien plus rapidement.

Un contrôle électronique permet de synchroniser voltage V1 avec une source externe, le laser dans notre cas. Pour ce faire, on spécifie une durée et un délai par rapport au signal de synchronisation. Le délai est le temps que la caméra attend après avoir reçu le signal de synchronisation pour mettre le V1 à "ouvert". La durée est le temps pendant lequel la tension V1 reste ouverte, avant de se refermer en attendant la prochaine impulsion. Le détecteur CCD accumule en continu sur un grand nombre de cycles pendant que V1 s'occupe d'ouvrir et de fermer la caméra. C'est ainsi que nous pouvons sonder la zone temporelle 2ns-1ms, qui est limitée par le taux de répétition du laser à 1 kHz.

### 3.3.2 Caméra à balayage de fente

La caméra à balayage de fente est similaire à la caméra ICCD sauf que les micro-canaux sont remplacés par une différence de potentiel transverse, telle que présentée à la figure 3.4. La différence de potentiel transverse varie en fonction du temps afin de déflécter les électrons à différents endroits selon leur temps d'arrivée. Le CCD produit ensuite une image en deux dimensions où un axe est le temps et l'autre est la longueur d'onde (figure 3.3 B)). Cette méthode est très intéressante puisqu'une seule image nous

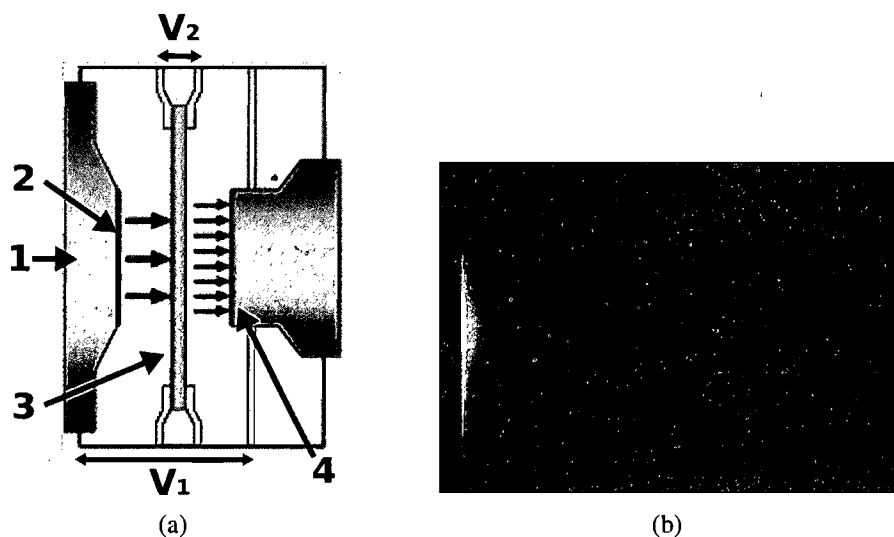


Figure 3.3 – **A)** Schéma de l'intensificateur d'une ICCD. 1- Flux de photons 2- Photocathode 3- Micro-canaux 4- Phosphore  $V_1$ - Différence de potentiel entre la photocathode et le phosphore  $V_2$ - Différence de potentiel entre les extrémités des micro-canaux [2]. **B)** Image brute de la PL du vert de malachite obtenue avec la caméra à balayage de fente. L'axe horizontal correspond au temps.

donne directement la décroissance temporelle et nous permet d'explorer la zone temporelle 3 ps-5 ns. L'expérience est expliquée avec plus de détails dans l'annexe I.1.2 [48].

### 3.3.3 Porte optique ultra-rapide

La caméra à balayage de fente présentée précédemment se situe à la limite de la résolution temporelle qu'il est possible d'obtenir avec des appareils électroniques. Afin de descendre d'un ordre de grandeur supplémentaire, il est nécessaire d'utiliser des obturateurs optiques ultra-rapides dont la résolution temporelle n'est limitée que par la durée de l'impulsion laser. Au cours de ma maîtrise, j'ai expérimenté plusieurs montages de porte optique ultra-rapide afin d'aller sonder des processus avec une résolution d'environ 100 fs.

Pour ma première tentative, j'ai utilisé le phénomène de somme de fréquence à large bande pour contrôler la porte optique. En utilisant un cristal de KDP (Phosphate de monopotassium,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) très mince, le désaccord de phase peut être très petit sur une large plage de longueur d'onde [49]. Cette méthode s'est toutefois avérée difficile à mettre en



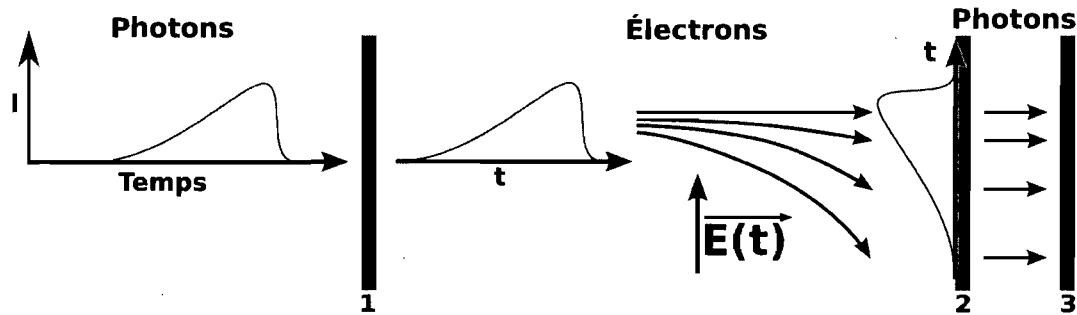


Figure 3.4 – A) Schéma d'une caméra à balayage de fente. La photoluminescence incidente frappe la photocathode (1). Des photoélectrons sont éjectés et déviés par un champ électrique transverse. Les électrons atteignent le phosphore (2) et émettent des photons vers le détecteur CCD (3).

oeuvre puisque le signal était très faible.

Pour ma seconde tentative, j'ai bâti un obturateur à effet Kerr optique puisque ce dernier corrige plusieurs des lacunes observées dans la somme de fréquences à large bande [50–53]. L'effet Kerr optique survient lorsqu'une onde électromagnétique vient induire de la biréfringence dans un milieu  $\chi^{(3)}$ . La figure 3.5 présente le fonctionnement d'un tel dispositif. Les résultats préliminaires ont été très concluants et un logiciel complet a été développé pour contrôler l'expérience. Après beaucoup d'optimisation et de mesures, j'ai conclu qu'il est impossible d'avoir un rapport signal/bruit adéquat pour les échantillons qui nous intéressent. Leurs temps de vie sont trop longs ( $\geq ns$ ) et le taux de répétition du laser (1 kHz) est insuffisant pour extraire le petit signal de l'important bruit de fond. Une description exhaustive de l'expérience et des détails de son implantation sont présentés à l'annexe I. L'expérience reste intéressante pour les échantillons ayant des temps de vie ultra-rapide ainsi que pour les études de propriétés optiques non-linéaires.

Suite à ces essais, nous avons conclu que la solution la plus efficace, et simple, sera de construire une expérience de somme de fréquence mono-canal. En automatisant la rotation du cristal non-linéaire pour que le désaccord de phase soit toujours nul, l'efficacité d'une telle expérience est de beaucoup supérieure aux autres méthodes essayées [54]. La théorie de la somme de fréquence est présentée à la section ??[Revoir !! annexe].

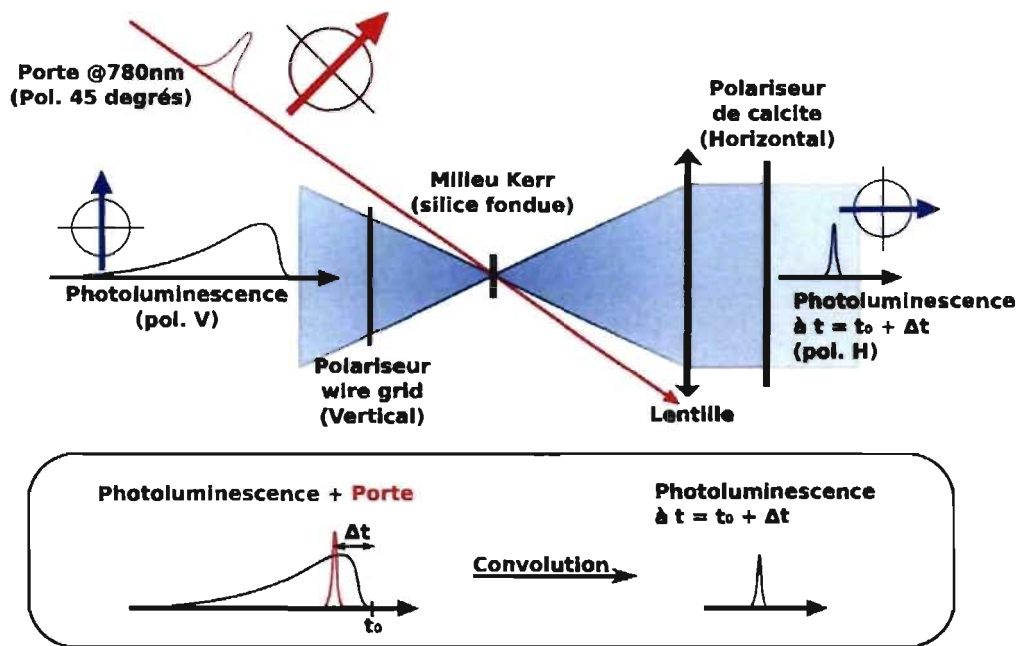


Figure 3.5 – Schéma de l’obturateur à effet Kerr optique.

### 3.4 Laboratoire

Les données présentées dans les sections suivantes ont été obtenues avec un montage mis en place par ceux qui m’ont précédé, les informations sur la table optique et ses différentes composantes sont disponibles ailleurs[45, 55, 56]. La figure 3.6 montre le trajet optique du faisceau et les composantes importantes du montage. Ce système permet d’obtenir des impulsions femtosecondes à 1 kHz de longueur d’onde ajustable entre  $2,6 \mu\text{m}$  et 300 nm.



Figure 3.6 – Photo du laboratoire : 1. Oscillateur 2. Dragon (Amplificateur) 3. TOPAS 4. Cryostat et porte-échantillon 5. ICCD 6. Caméra à balayage de fente

## CHAPITRE 4

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (PL)

#### 4.1 Revue de la littérature

Les mélanges à base de polyfluorène sont étudiés depuis plusieurs années et une littérature exhaustive a été produite sur une bonne partie de leur photophysique [3]. Je vais faire un bref survol de la littérature dans la section 4.1, expliquer les concepts nécessaires à la compréhension de mes données puis les présenter à la section 4.3. Ces explications sont centrées sur l'exciplexe, puisqu'il est l'élément central de cette dynamique, mais incluent aussi l'ensemble des propriétés électroniques qui expliquent les phénomènes à long temps de vie, notamment ceux associés aux triplets. Je vais terminer avec une brève présentation de l'expérience qui va compléter les sections 3.2 et 3.3.1.

Premièrement, le mélange des polymères F8BT et PFB (ou TFB) permettent l'émergence d'un nouvel état interfacial nommé exciplex [57]. Cet état est à plus basse énergie que l'exciton singulet et son temps de vie est beaucoup plus grand [58, 59]. Les détails physiques de cet état sont donnés plus loin dans cette section. Il est toutefois intéressant de noter que les performances des diodes électroluminescentes (DEL) à base de polyfluorènes sont directement liées à cet état, bien que ce ne soit pas l'état émissif. En fait, il a été montré que cet état agit comme réservoir d'excitations qui peuple l'état émissif par transfert endothermique, éliminant la barrière d'injection des charges.

La différence énergétique entre le niveau de l'exciplex et l'exciton explique pourquoi les DEL à base de PFB et le TFB ont des efficacités très différentes [25, 60]. Un état interfacial tel que l'exciplex est aussi très important dans le domaine du photovoltaïque organique puisque la microstructure des dispositifs prend la forme d'hétérojonctions distribuées dans le volume, telle que présentée à la figure 4.1. Cette architecture permet de maximiser le transfert de charge en assurant une très grande densité d'interfaces [24]. Dans un contexte plus appliqué, un tel état est un mécanisme de perte puisqu'il compé-

tionne avec l'état de transfert de charge et réduit l'efficacité du dispositif[61, 62].

détaillés

**Excimère et exciplex** Une brève présentation de l'excimère permet de comprendre l'origine de l'exciplex puisque ce dernier est une généralisation du premier à deux molécules différentes. L'excimère est un complexe qui existe uniquement à l'état excité parce que son état fondamental n'est pas stable. La figure 4.2 A) présente un schéma de l'interaction des orbitales moléculaires expliquant la stabilisation de l'état excité. On y voit les états électroniques des molécules A, D et l'excimère (AD) dans l'état fondamental et excité(\*). Intuitivement, l'état fondamental de l'excimère n'est pas favorisé puisqu'il faut exciter un électron dans un état à haute énergie. La problématique s'inverse lorsqu'on regarde l'état excité puisque 3 des 4 électrons se situent à un état de plus faible énergie.

Dans le cas du mélange F8BT :PFB, le désalignement des bandes de l'accepteur et du donneur forme une hétérojonction de type II. C'est-à-dire que la HOMO (LUMO) du donneur est à plus haute énergie que la HOMO (LUMO) de l'accepteur. Dans une telle structure, l'électron ira vers la LUMO de plus basse énergie (celle de l'accepteur) tandis que le trou ira vers la HOMO de plus haute énergie (celle du donneur). C'est pourquoi l'hétérojonction de type II va stabiliser davantage l'excimère puisqu'elle favorise la portion transfert de charge de l'état.

Par ailleurs, puisque l'état fondamental de l'excimère n'est pas stable, il ne peut avoir



Figure 4.1 – Schéma d'une hétérojonction distribuée dans le volume, le vert et le blanc représentent les phases de deux polymères distincts.

d'état vibronique. C'est pourquoi le spectre de photoluminescence de l'exciplex est relativement gaussien puisqu'il y a une seule transition radiative.

**Photophysique à l'hétérojonction** La figure 4.2 B) montre un schéma énergétique de l'interaction de deux molécules, soit un donneur (D) et un accepteur (A), suite à une photoexcitation. Dans le cas d'une expérience de PL, un exciton  $|A^*D\rangle$  est généré optiquement à une distance  $r_1$  d'une interface. Si cet exciton s'approche suffisamment d'une interface, il va se dissocier en un état de transfert de charge  $|A^-D^+\rangle$ , c'est-à-dire que l'électron reste sur le donneur, mais le trou migre vers le donneur. La paire électron-trou générée peut se dissocier en polarons ou relaxer en exciplex  $|(AD)^*\rangle$ . L'exciplex peut se recombiner et émettre un photon où régénérer l'exciton singulet par transfert endothermique. Ces espèces secondaires peuvent ensuite recommencer le cycle [3].

**Présentation des polymères étudiés** Plusieurs des études ayant observé les mécanismes présentés précédemment dans des composés de polyfluorènes ont été effectuées sur du F8, du F8BT, du PFB et du TFB. La structure chimique et l'énergie de leurs bandes HOMO et LUMO sont présentées, respectivement, dans les figures 4.3 A) et B)[3]. L'analyse va se concentrer sur le mélange F8BT : PFB en le comparant à ses composants individuels. Les échantillons sont préparés à la tournette sur un substrat de quartz dans une boîte à gant sous atmosphère d'azote. Un choix judicieux du solvant utilisé permet de contrôler la microstructure du film afin, entre autres, de varier la densité d'interfaces. Par exemple, la surface d'un film préparé avec du chloroforme est pratiquement uniforme et aucune structure n'est visible par AFM puisque les domaines sont plus petits que la résolution spatiale de l'appareil [20].

**Preuve expérimentale de l'exciplex** Le spectre d'absorption d'un film de F8BT : PFB (présenté à la figure 4.4 B) est une combinaison linéaire du spectre d'absorption du F8BT pur et du PFB pur. La zone 450-525 nm est particulièrement intéressante puisque le F8BT absorbe beaucoup et le PFB n'absorbe pas, il est donc possible de générer des

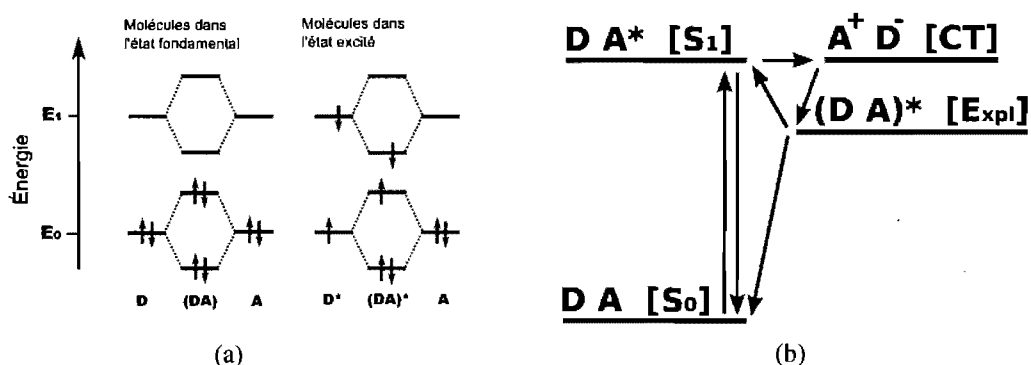


Figure 4.2 – **A**) Molécule individuelle A, D et exciplexe (AD, état composé de la molécule A et D) dans leur état fondamental (gauche) et excité (droite). L'axe vertical est l'énergie, les lignes horizontales sont des niveaux énergétiques et les lignes verticales sont des électrons. **B**) Énergie potentielle des états  $|A^*D\rangle$ ,  $|AD\rangle$  et  $|A^-D^+\rangle$

excitons uniquement dans les phases de F8BT en excitant dans cette plage spectrale. Par ailleurs, la mesure de PL présentée dans la figure 4.5 A) montre que la PL du mélange n'est pas une combinaison linéaire de la PL du F8BT et du PFB, mais plutôt un pic à plus basse énergie. Cette émission est associée à un état émissif interfacial.

Au-delà de l'observation d'un pic dans le spectre de PL, il est nécessaire de déterminer la nature de ce dernier. Si l'émission provient d'un état à l'interface, l'intensité du pic devrait varier en fonction de la densité d'hétérojonctions. La figure 4.5 B) montre que c'est effectivement le cas puisque l'émission associée à l'exciplex disparaît si le chloroforme est remplacé par du xylène dans la préparation de l'échantillon.

La figure 4.6 A) présente une image de la PL et de l'électroluminescence (EL) d'un film préparé avec du xylène. La PL montre les phases de F8BT en vert pâle puisque les photons sont absorbés par le F8BT uniquement et la grande dimension des phases empêche une diffusion efficace des excitons vers les hétérojonctions. Cela implique que les excitons recombinent radiativement dans le F8BT uniquement d'où la couleur vert foncé des phases de TFB qui ne sont pas émissives. Puisque les images d'EL et de PL sont mesurées sur la même zone du film, il est possible de les comparer. En superposant les images, on observe que les zones claires de l'image d'EL correspondent aux zones où il y a une transition pâle  $\iff$  foncée sur l'image d'EL. On en conclut que l'émission

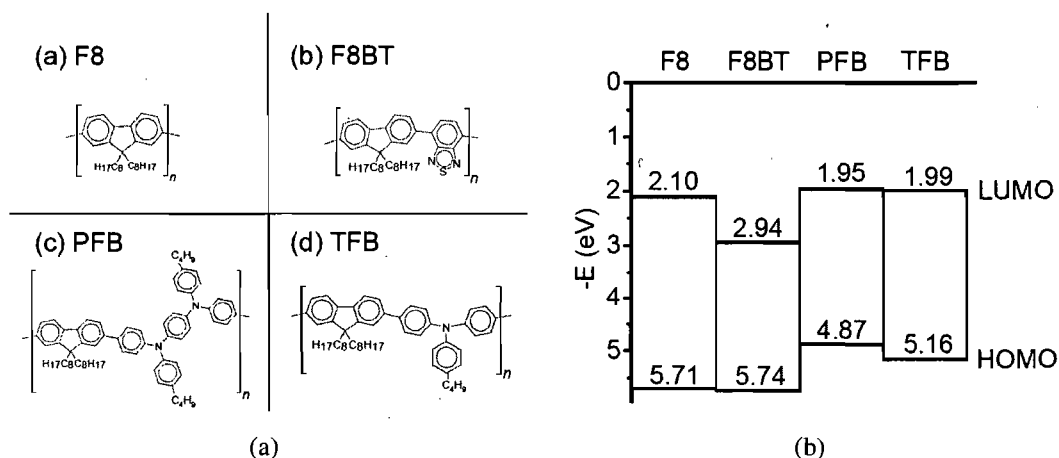


Figure 4.3 – A) Structure chimique des polymères F8, F8BT, PFB et TFB. B) Énergie des bandes HOMO et LUMO des polymères présentés en A).[3]

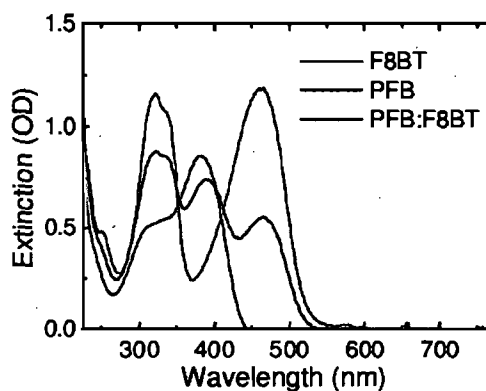
se fait à l'interface.

Afin de confirmer qu'il s'agit d'un exciplex et non d'un état interfacial quelconque, une mesure plus précise qu'un spectre d'absorption est nécessaire. Pour ce faire, Morteani et coll. a mesuré la déflexion photothermale d'un échantillon de F8BT :PFB. Cette expérience consiste à envoyer un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon et mesurer la variation d'indice de réfraction qu'elle induit. Si l'échantillon absorbe à cette longueur d'onde, la chaleur déposée dans l'échantillon modifiera l'indice de réfraction. Les résultats, présentés à la figure 4.6 B), confirment qu'il n'y a aucune section efficace d'absorption associée à l'état interfacial émissif. Ceci est prédit par la théorie puisque l'exciplexe n'a pas d'état fondamental, il ne peut donc pas absorber directement.

**Dynamique de l'exciplex** Le modèle théorique présenté dans la section 4.1 associe une série de taux aux différents mécanismes possibles. Certaines de ces transitions sont inhérentes au système tandis que d'autres peuvent être contrôlées. Étudions un à un les mécanismes de relaxation présentés à la figure 4.2 B) afin de comprendre comment l'expérience peut sonder chacun d'entre eux.

La transition  $S_1 \rightarrow CT$  est associée à la dissociation de l'exciton en charges. En appliquant une différence de potentiel sur le film, l'efficacité de  $S_1 \rightarrow CT$  va augmenter





(a)

Figure 4.4 – Spectre d'absorption du F8BT, PFB et d'un mélange F8BT : PFB (1 : 1).[3]

puisque l'électron et le trou dans l'état de transfert de charge vont être poussés dans des directions opposées. Ceci aura pour conséquence une réduction de la population de l'exciplex puisque l'état de transfert de charge sera séparé en porteurs plutôt que de relaxer en un exciplex.

La transition  $E_{xpl} \rightarrow S_1$  est associée à l'excitation de l'exciplex vers l'exciton par transfert endothermique. En réduisant la température, la population de phonons diminue et la repopulation l'exciton par l'exciplexe sera beaucoup moins efficace. Dans un contexte de mesures spectroscopique, il est très avantageux de réduire la température du système puisque les particules seront bien moins mobiles et certains canaux de recombinaison leur seront interdits, simplifiant ainsi le système. Cependant, dans un contexte d'applications optoélectroniques tel que des DEL, le processus de transfert entre l'exciplexe et l'exciton permet de pomper des porteurs directement dans l'exciplexe puisqu'il est à bien plus basse énergie que les charges libres. L'espèce émissive (l'exciton) va ensuite être repeuplée par le bassin de charges piégées en exciplexe, éliminant ainsi toute barrière énergétique qui aurait réduit l'efficacité de la conversion des porteurs en excitons.

Les autres paramètres sont propres au système et doivent être sondés avec les méthodes appropriées. Les taux associés aux états émissifs sont les plus faciles à mesurer

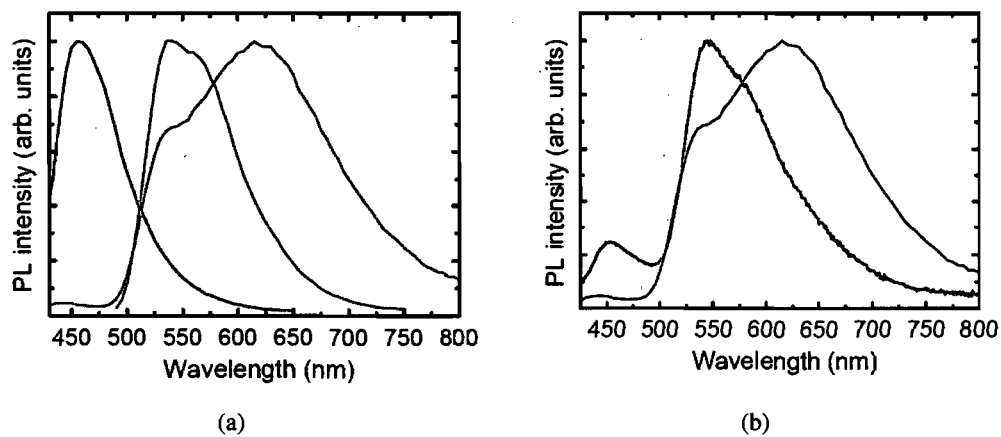


Figure 4.5 – **A**) Spectre de PL pour un film de PFB (noir), F8BT (rouge) et un mélange F8BT : PFB (vert). **B**) Spectre de PL d'un film du mélange F8BT : PFB préparé avec une solution de xylène (noir) et de chloroforme (rouge).[3]

puisqu'une expérience de PLRT donne une valeur directe du temps de vie. Une mesure du comportement temporel de l'exciton du F8BT et de l'exciplexe est présentée à la figure 4.7 A). L'exciton du PFB se situe à 450 nm, celui du F8BT à 540 nm et l'exciplexe à 620 nm. Le temps de vie de l'exciplexe est de beaucoup supérieur à celui observé pour l'exciton singulet puisque la séparation spatiale des fonctions d'onde réduit leur superposition, et leur probabilité de recombinaison. Ce long temps de vie corrobore l'hypothèse qu'il peut agir comme réservoir d'excitations. De plus, les courbes rouge et grise sont identiques, montrant une fois de plus que l'exciplexe n'est pas présent dans un film de F8BT uniquement. Des mesures du spectre de PL d'un mélange F8BT :PFB en présence d'un champ électrique externe ont montré que l'exciplexe est atténué très rapidement tandis que l'exciton est moins affecté. Ces mesures sont présentées à la figure 4.7 B). On y voit une diminution importante de l'intensité de PL de l'exciplexe (>50%) tandis que l'exciton est légèrement affecté. Ceci confirme le caractère à transfert de charge de l'exciplexe. [4, 63, 64].

En résumé, l'exciplexe est une propriété générale des copolymères en bloc à base de dérivés de polyfluorènes. Cet état est composé d'une paire électron-trou séparée à une

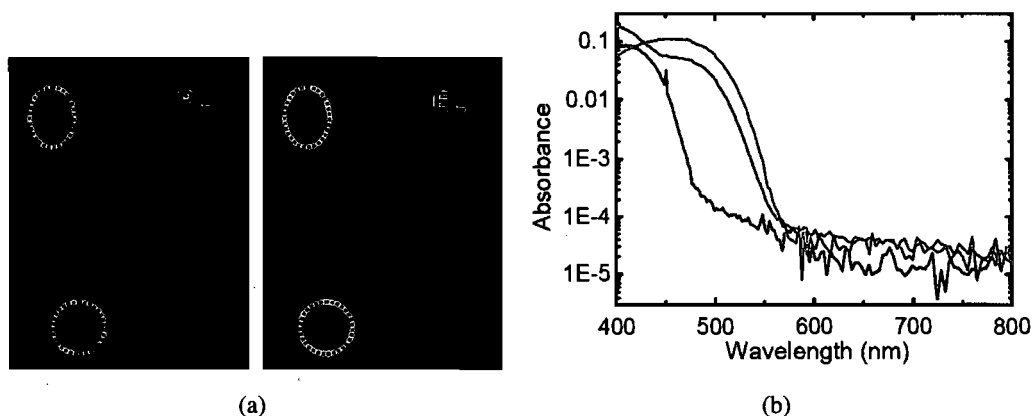


Figure 4.6 – A) Image de la PL et de l'EL de la même région d'un film de F8BT : TFB préparé avec du xylène. B) Spectre de déflexion photothermale du PFB (noir), F8BT (rouge) et d'un film de F8BT : PFB (vert) préparé avec du chloroforme.[3]

interface entre deux polymères. Cette séparation est toutefois beaucoup plus petite que pour les états de transfert de charge et des propriétés photophysique différentes émergent de cet état. Par ailleurs, puisque cet état est à plus basse énergie que celui de transfert de charge, il peut agir comme un bassin qui accumule des excitations. Cette structure énergétique est très intéressante pour certains dispositifs optoélectroniques tels que des DEL organiques [21, 23].

**États électroniques autres** Bien que ces explications ne soient pas exhaustives, je crois qu'elles permettent d'avoir une belle vision du système et de l'évolution des recherches sur ce dernier au cours des dernières années. Plusieurs questions restent en suspens, notamment quant à la présence d'excitons triplets dans le système. Les triplets sont généralement plus difficiles à mesurer puisqu'ils émettent très peu de photons et l'interprétation des méthodes indirectes est plus délicate.

Afin de mieux comprendre ces états sombres, le groupe de Cambridge a effectué des mesures d'absorption transitoire. Ils ont confirmé la présence de triplet, notamment par l'absorption  $T_1 \rightarrow T_N$  à 1.5 eV [65, 66]. En modélisant la dynamique du système, ils ont observé des densités de triplets très élevées et un état de polarons séparés spatialement (SSP). Cet état n'a toutefois pas été étudié en détail. Leurs conclusions corroborent mes

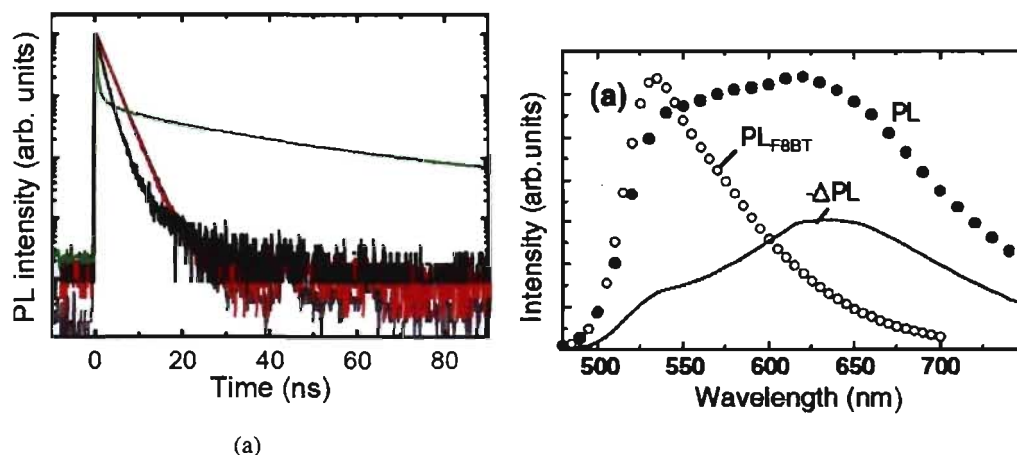


Figure 4.7 – **A**) Décroissance temporelle de la PL du PFB (ligne noire, mesurée à 450 nm), F8BT (ligne rouge et grise, mesurée à 540 nm et 620 nm respectivement) et PFB : F8BT (ligne verte, mesurée à 620 nm). **B**) Effet de l'application d'un champ électrique sur l'intensité de PL de l'exciton et de l'exciplexe d'un film de F8BT :PFB[4].  $-\Delta PL$  est la différence entre un spectre de PL de à 10V et celui à 0V. Le spectre de PL du F8BT pur est fourni à titre de référence.

résultats et sont incorporées au modèle présenté dans la section suivante [16, 67].

Par ailleurs, un tel état polaronique à long temps de vie a déjà été observé et étudié en détail chez les oligothiophènes [68]. Dans ces systèmes, les excitons suffisamment énergétiques peuvent se séparer et former un état de transfert de charge tout en restant liés par l'énergie coulombienne. La recombinaison de ces états se fait par effet tunnel sur des plages temporelles assez longues. Puisque ces états ont une distribution assez étendue de distances électron-trou et que la recombinaison en dépend par l'effet tunnel, il y a une distribution de taux de recombinaison. Cela engendre des comportements temporels ayant la forme d'une exponentielle étirée.

**Vue d'ensemble des états électroniques** Tout d'abord, commençons par unifier l'ensemble des mécanismes plausibles présentés jusqu'ici. Le tableau 4.I présente ces transitions et les catégorise en espèces primaires (mécanismes rapides) et espèces secondaires (mécanismes lents). Les mécanismes primaires débutent avec la photogénération de l'exciton ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) tandis que les mécanismes secondaires partent des états à long temps de

vie ( $SSP^*$ ,  $SSP$ ,  $T_1$ ) qui ont été générés par les mécanismes primaires. L'état  $SSP^*$  est un état  $SSP$  mais sa distribution spatiale est différente puisqu'il est généré à haute énergie par un processus à deux étapes ( $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_N$ ) [69, 70]. Il est important de garder ces mécanismes en tête pour l'analyse qui va suivre, particulièrement les mécanismes primaires qui donnent des espèces à long temps de vie puisqu'ils seront étudiés exhaustivement.

| Espèce     | Transitions                           |   | Schéma énergétique |
|------------|---------------------------------------|---|--------------------|
| Primaire   | $S_0 \rightarrow S_1$                 | $\rightarrow S_0$<br>$\rightarrow CT \rightarrow E_{xcp} \rightarrow S_0$<br>$\rightarrow CT \rightarrow T_1$<br>$\rightarrow CT \rightarrow SSP$ |                    |
|            | $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_N$ | $\rightarrow SSP^*$<br>$\rightarrow T_1$  |                    |
| Secondaire | $SSP \rightarrow CT$                  | $\rightarrow S_1 \rightarrow S_0$   |                    |
|            |                                       | $\rightarrow E_{xcp} \rightarrow S_0$   |                    |
|            | $T_1$                                 | $\rightarrow T_1 \rightarrow S_0$   |                    |
|            |                                       | $\rightarrow S_1 \rightarrow S_0$   |                    |
| $SSP^*$    | $\rightarrow S_0$                     |   |                    |
|            |                                       | $\rightarrow S_1 \rightarrow S_0$   |                    |

Tableau 4.I – Ensemble des transitions possibles.  $S_0$  est l'état fondamental,  $S_1$  l'exciton singulet,  $S_N$  le biexciton,  $CT$  l'état de transfert de charge,  $E_{xpl}$  l'exciplexe,  $SSP$  le polaron séparé spatialement,  $SSP^*$  le polaron séparé spatialement généré par  $S_N$  et  $T_1$  l'exciton triplet.

Ce schéma est important puisque toutes les explications qui suivent vont s'y référer, en particulier pour la notation des états énergétiques. Mes observations, présentées dans les sections qui suivent, apportent un ensemble d'explications et de preuves permettant de quantifier la présence et le comportement de plusieurs états sombres, notamment les excitons triplets.

**Précisions expérimentales** L'ensemble des mesures que je présenterai dans le reste du chapitre a été effectué dans le laboratoire de Carlos Silva. Pour exciter l'échantillon, j'ai utilisé la sortie du TOPAS à 475nm afin que les excitons soient générés dans les phases de F8BT uniquement. Les impulsions laser ont une durée d'environ 50 fs et un taux de

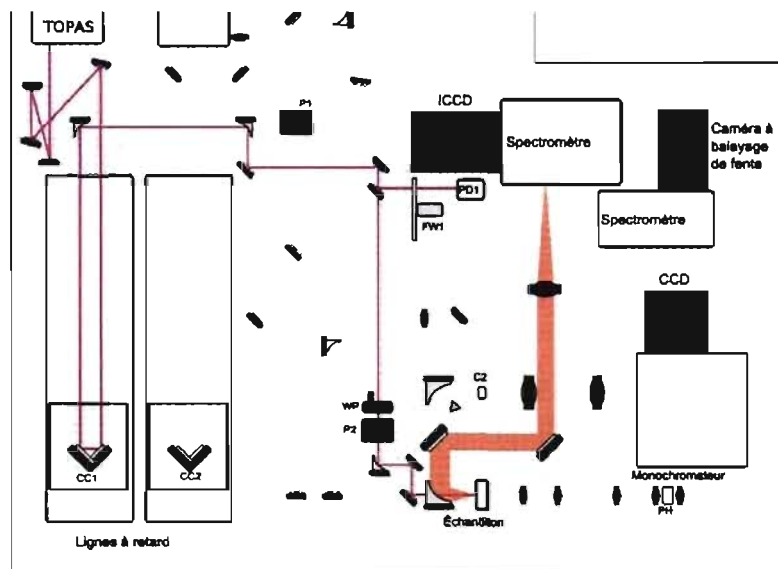


Figure 4.8 – Table optique et trajet des faisceaux laser pour une expérience de PL mesurée par la caméra ICCD.

répétition de 1 kHz. La PL est recueillie par un miroir parabolique hors axe et focalisée dans un spectromètre simple, telle que présenté à la figure 4.8. Elle est ensuite mesurée par une caméra ICCD telle que décrite à la section 3.3.1. L'échantillon, gracieusement fourni par Ian Howard, est un film d'environ 100 nm d'épais préparé à la tournette d'une solution de F8BT : PFB (50 : 50) dans une solution de chloroforme. Il est refroidi à 10 K et maintenu sous vide secondaire ( $10^{-7}$  torr) pour éviter la photodégradation.

## 4.2 Confirmation de la littérature

La première étape avant de commencer l'étude de phénomènes nouveaux est de confirmer ce qui est connu afin de s'assurer que le système est le même que celui utilisé dans nos références. L'échantillon a été préparé par Ian A. Howard du groupe de Sir Richard H. Friend, il n'y a donc aucune raison de croire que notre échantillon soit différent de celui utilisé dans leurs publications.

Premièrement, j'ai mesuré le temps de vie de l'exciplexe afin de confirmer la valeur de  $\tau_{exciplex} \approx 40$  ns. Le résultat obtenu est présenté à la figure 4.9. Il y a effectivement une

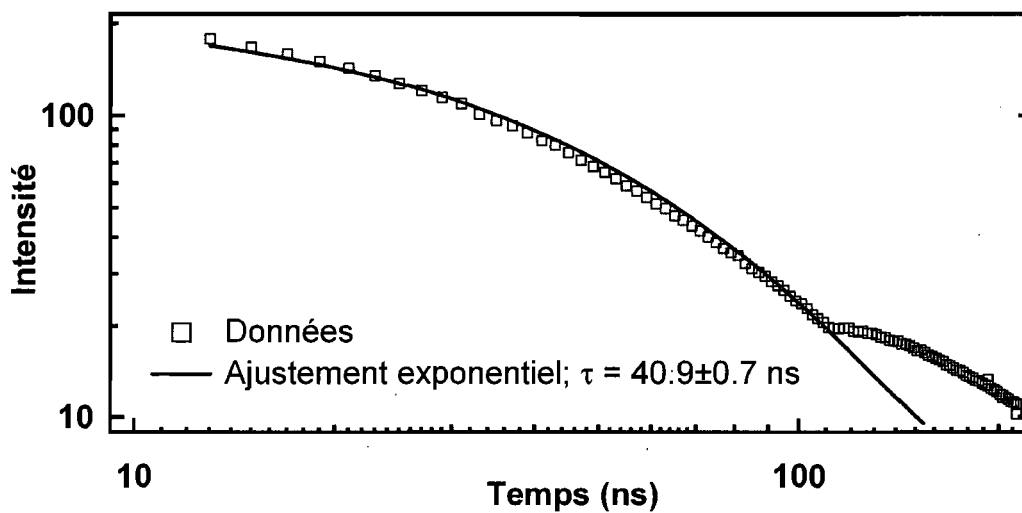


Figure 4.9 – Décroissance temporelle de l'intensité de PL associée à l'exciplexe.

décroissance mono-exponentielle de  $\tau_{exciplex} = 40,9 \pm 0,7$  ns, confirmant les observations de la littérature. La très grande plage dynamique de la ICCD nous permet toutefois d'y voir une seconde espèce, dont le temps de vie est bien plus élevé. Le comportement temporel de cette émission secondaire suit une exponentielle étirée sur plusieurs microsecondes.

Dans les sections qui suivent, je vais étudier en détail les propriétés de cette nouvelle composante afin de comprendre l'origine et la cinétique des phénomènes physiques qui y sont associés.

### 4.3 Évolution de la forme spectrale de la photoluminescence

#### 4.3.1 Dans le temps

La forme du spectre de photoluminescence nous permet d'identifier les différents mécanismes émissifs du système tandis que l'évolution temporelle de ces spectres nous permet de dresser un schéma assez complet de la dynamique électronique. En se fiant à la littérature et à la figure 4.9, 3 régimes temporels semblent émerger, soit les éléments rapides ( $< 2$  ns, exciton, biexcitons, etc.), l'exciplex ( $\tau = 40$  ns) et les éléments lents ( $\sim$

$\mu\text{s}$ , états régénérés). Afin d'aller sonder ces régimes, je présente les spectres de trois fenêtres temporelles (3 ns, 20-60 ns et 9.7  $\mu\text{s}$ ) sur la figure 4.10.

Dans un premier temps, j'ai observé que la PL initiale est dominée par l'exciton du F8BT qui relaxe très rapidement à cause du branchement avec l'état de transfert de charge. Dans la littérature, on trouve un temps de vie dans les picosecondes pour l'exciton du F8BT. En considérant que la mesure est limitée par la résolution temporelle de 2 ns de l'ICCD, les données sont en accord avec la littérature (figure 4.7 A))[3]. Après quelques nanosecondes, la PL est dominé par l'exciplex, confirmant une fois de plus les observations dans la littérature (figure 4.7 A))[3].

J'ai ensuite exploré le régime des longs temps de vie, sur lequel il existe peu de références. L'analyse qui va suivre se concentre sur ce spectre puisqu'il est, sans doute, le plus intéressant des trois. Trois composantes sont présentes dans ce spectre : l'exciton singulet du F8BT (2,35 eV), l'exciplexe (2,15 eV) et l'exciton triplet du F8BT ( $\sim 1,8$  eV). Cette observation est très surprenante puisque l'exciton singulet et l'exciplex devraient avoir fini d'émettre il y a longtemps. À ce stade, il n'est pas certain que ce troisième état soit le triplet, mais puisque plusieurs arguments en ce sens vont s'ajouter au fil du chapitre, je vais le présenter ainsi dès le début.

Le premier graphique résolu en temps (figure 4.9) s'intéresse à l'exciplexe uniquement. Toutefois, le fait que le singulet aussi soit présent sur une longue échelle temporelle suggère un mécanisme régénératif commun pour ces deux états. Puisque l'exciton singulet peut relaxer vers l'exciplexe, l'hypothèse d'une régénération du singulet est une bonne piste de départ. Dans la littérature, une régénération de l'exciton singulet est observée par transfert endothermique de l'exciplexe [22]. Dans notre situation, le transfert endothermique est impossible puisque la température du système est 10 K et parce que l'état exciplexique devrait être vide depuis longtemps ( $\tau \sim 41$  ns). Pour expliquer cela, j'ai besoin d'une source d'excitations peuplée sur plusieurs microsecondes et d'un mécanisme pour les convertir en exciton singulet.

Les excitons triplets sont des candidats intéressants, mais très peu d'information est disponible sur ces derniers. Aucune observation directe du triplet n'a été rapportée, mais des mesures d'absorption transitoire confirment une importante génération de triplets à



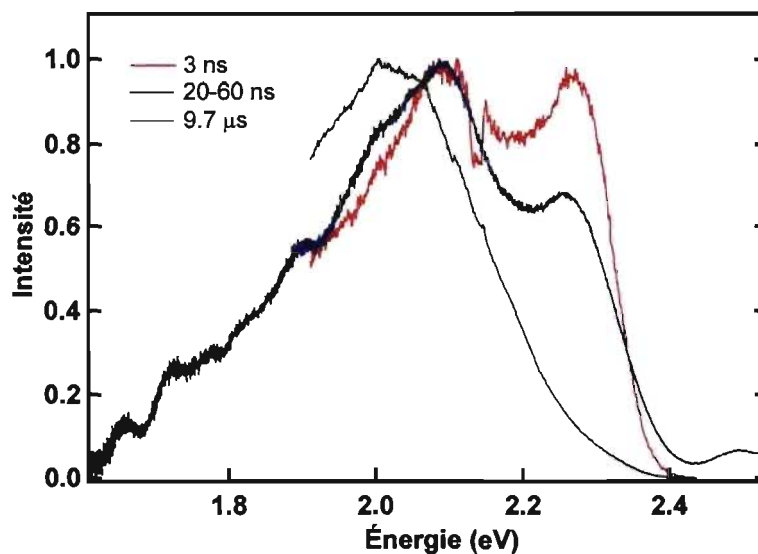


Figure 4.10 – Spectres de PL à très faible fluence pour différent temps après l’excitation : 3 ns (rouge), 20-60 ns (vert) et 9.7  $\mu$ s (bleu)

des fluences entre 4 et 40  $\mu$ J. De plus, les triplets sont reconnus pour émettre très peu puisque leur transition radiative vers l’état fondamental est permise par couplage spin-orbite seulement, d’où leur long temps de vie. L’observation d’une émission de faible intensité à 0,55 eV en dessous de l’exciton singulet, qui n’est pas présente dans les temps rapides et intermédiaires, suggère fortement une densité importante de triplets. Des récents calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante en temps (TD-DFT) ont montré que les interfaces où il y a transfert de charge peuvent contribuer de façon importante à la génération de triplets et de SSP dans des mélanges de TFB : F8BT. Nous avons toutes les raisons de croire que des phénomènes similaires peuvent arriver dans les mélanges à base de PFB [26].

L’intensité relative de l’émission des triplets est comparable à celle de l’exciton et de l’exciplexe, ce qui suggère un mécanisme de régénération dont la probabilité est comparable à celle de la recombinaison radiative du triplet. Considérant qu’il y a une quantité significative de triplets, un phénomène d’annihilation bimoléculaire ( $T_1 + T_1 = S_N + S_0$ ) pourrait expliquer la régénération. L’annihilation bimoléculaire survient lorsque deux

triplets sont suffisamment près l'un de l'autre pour interagir et qu'ils recombinent en un exciton singulet de haute énergie ( $S_N$ ) et un état fondamental ( $S_0$ ). L'état  $S_N$  est nécessaire afin de conserver l'énergie, mais il va généralement relaxer très rapidement vers des états de plus basse énergie ( $S_1$ ). Les SSP sont aussi une source possible, mais rien ne nous permet de choisir entre les SSP et les triplets à ce stade.

On sait que l'exciton et le singulet ont des temps de vie de l'ordre de la nanoseconde, leur émission à long temps de vie est donc une sonde de la population de l'espèce qui les régénère. Dans les sections qui suivent, je vais analyser cette fenêtre temporelle avec beaucoup de détails afin de confirmer les hypothèses préliminaires présentées dans cette section.

### 4.3.2 Selon la puissance d'excitation

La mesure de la dépendance en puissance est très importante pour plusieurs raisons : s'assurer que le système est dans un régime linéaire, s'assurer qu'aucun effet de saturation n'est observé et déterminer les mécanismes à l'origine de nos observations. J'ai caractérisé la forme spectrale de la PL avec différentes puissances d'excitations, ces images clés permettent d'explorer la dynamique du système. La dépendance en puissance détaillée du système sera présentée à la section 4.5.

À la figure 4.11, je présente des spectres normalisés montrant des moments clés dans l'évolution du spectre en fonction de la fluence du laser d'excitation. Le spectre de gauche (A) est pris immédiatement après l'excitation et varie peu en fonction de la fluence (détails à la section 4.5). Le spectre de droite (B) présente la PL retardée, soit celle sur la fenêtre  $1 \mu s - 11 \mu s$ , qui exhibe des variations très intéressantes en fonction de la fluence de l'excitation.

Le spectre à faible fluence,  $6 \mu J/cm^2$ , est dominé par l'exciplex tandis que l'exciton singulet est à peine perceptible et que l'exciton triplet se cache dans la queue à basse énergie suivant l'exciplex. Le spectre à moyenne intensité,  $600 \mu J/cm^2$ , nous prouve que cette trainée est effectivement un autre état émissif puisque sa dépendance en puissance est différente de celle de l'exciplex. Dans ce spectre, l'exciton singulet et triplet deviennent plus importants par rapport à l'exciplexe.

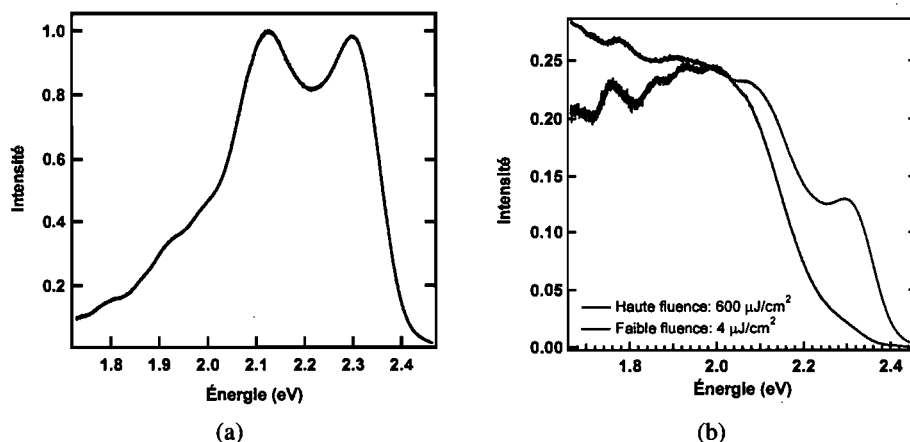


Figure 4.11 – A) Spectre de PL intégré sur la fenêtre temporelle 0-2 ns à une fluence de  $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . B) Spectres de PL intégré sur la fenêtre temporelle 1-11  $\mu\text{s}$  pour différentes fluences d'excitation :  $6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (bleu) et  $600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (rouge).

La première question qui surgit de ces mesures est : pourquoi observe-t-on uniquement l'exciplexe à faible intensité ? Si l'exciton singulet est repeuplé, la dynamique devrait être la même que pour les excitons générés à  $t=0\text{s}$ . Avant de répondre à cette question, il faut comprendre comment sont générés les triplets. Deux mécanismes sont plausibles :

- La fission de biexcitons et un branchement avec l'état de transfert de charge. Si des biexcitons sont générés, ils vont relaxer très rapidement, mais peuvent générer un triplet en relaxant vers le singulet. Ce mécanisme générerait donc une forte densité de triplets à des temps très courts dans les zones où les excitons sont initialement très denses, puisque leur taux de génération va comme le carré de la densité d'exciton.
- Un branchement entre l'état de transfert de charge et le triplet, une fraction constante des excitons générés se transforme en triplet et l'autre partie en exciplexe.

À très faible puissance, on ne s'attend pas à une génération importante de biexcitons et le mécanisme de branchement devrait être la source des triplets. Puisque l'échantillon

est à 10 K et que l'état de transfert de charge existe uniquement à l'interface, les triplets ainsi générés devraient être près de l'interface et très peu mobiles. Les singulets régénérés seraient forcément près de l'interface, favorisant énormément le phénomène de transfert de charge versus l'émission radiative du singulet. La même analyse s'applique aux polarons qui sont nécessairement séparés de part et d'autre de l'interface. Ainsi, l'exciplexe peut toujours émettre lorsque l'état de transfert de charge relaxe, mais le singulet disparaît.

En augmentant la puissance d'excitation, le centre des phases de F8BT devient suffisamment peuplé à  $t=0s$  pour générer des biexcitons, puis des triplets par fission. Puisque ces états sont loin d'une interface, leur probabilité de relaxer en état de transfert de charge est très faible. Pour cette raison, l'annihilation triplet-triplet génère des singulets qui peuvent uniquement relaxer de façon radiative et explique l'émergence du singulet.

En résumé, plusieurs indices nous guident vers la génération d'une importante quantité de triplets, soit par fission de biexcitons ou par branchement avec l'état de transfert de charge, ce qui régénère l'exciton singulet du F8BT par annihilation triplet-triplet sur des périodes de plusieurs  $\mu s$ . Des mesures détaillées de l'évolution temporelle et en puissance de toutes ces composantes sont désormais nécessaires afin de préciser la dynamique de tous ces états. Pour ce faire, l'intensité intégrée de tous ces pics doit être obtenue sur un très grand ensemble de spectres afin d'en tirer des tendances.

#### 4.4 Extraction des composantes du spectre de photoluminescence

Sur un spectre de PL en échelle d'eV, la structure associée à l'exciplex a une forme relativement gaussienne. À la figure 4.12, je présente un exemple de spectre de PL retardée (en bleu) et l'ajustement (rouge) duquel sont extraites les intensités intégrées de l'exciton singulet, de l'exciplexe et de l'exciton triplet. Chacune de ces trois composantes est représentée par une gaussienne (noir) et la somme des trois est la courbe rouge.

Le spectre est corrigé pour la réponse spectrale du système, mais certains artéfacts sont toujours visibles autour de 1.8 eV.

La propriété physique qui nous intéresse le plus est l'intensité intégrée de ce pic et

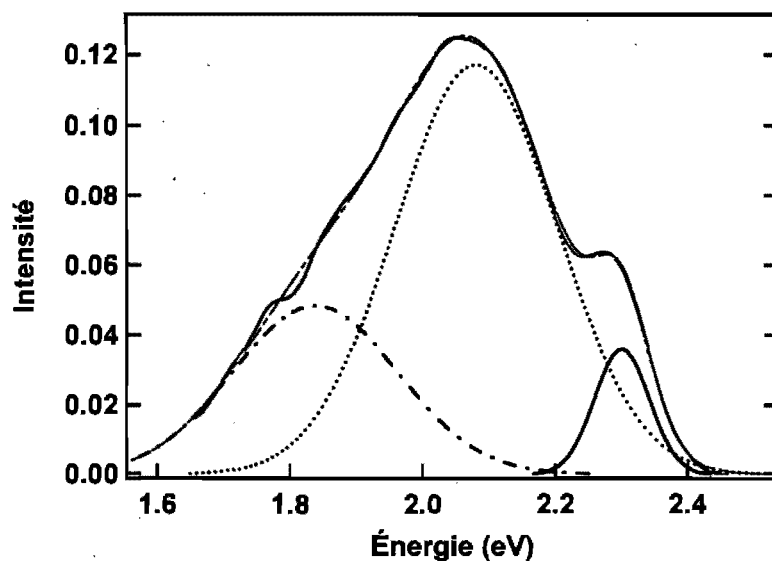


Figure 4.12 – Spectre de PL retardée (1-11  $\mu\text{s}$ ) à faible puissance d'excitation (ligne bleue) et ajustement (ligne rouge) de trois gaussiennes (noir) pour l'exciton (trait plein), l'exciplexe (trait pointillé) et le triplet (tirets).

les données extraites sont présentées en détail dans la section suivante. Les autres paramètres, soit l'écart type ( $\sigma$ ) et la moyenne ( $\mu$ ), ne sont pas présentés puisqu'ils ne varient presque pas. C'est un résultat très important, car il confirme que l'espèce émissive est toujours la même. Un état doit agir comme réservoir d'excitations et repeupler lentement l'état émissif pour avoir un tel comportement.

#### 4.5 Dépendance en puissance

Afin de compléter l'image préliminaire obtenue dans la section 4.3, j'ai fait une série de spectres de PL en variant la fluence d'excitation sur plus de quatre ordres de grandeur. J'ai extrait l'intensité intégrée des pics associés aux différents états tel qu'expliqué dans la section 4.4. Je présente ces données en fonction de la fluence de l'excitation à la figure 4.13 et leur analyse ci-dessous.

#### 4.5.1 Dépendance en puissance de la photoluminescence initiale et retardée

**Contexte** J'ai étudié la fenêtre temporelle initiale (0-2 ns) et retardée (1-11  $\mu$ s) dans le but de comparer la dynamique des espèces primaires et secondaires. L'ensemble des résultats obtenus est présenté à la figure 4.13 et leur analyse va se faire progressivement dans cette section. Afin de faciliter l'analyse des données, j'ai compilé l'ensemble des mécanismes possibles pour chaque transition émissive ainsi que leur dépendance en puissance théorique ( $\propto x^{n_{th}}$ ) et expérimentale ( $\propto x^{n_{exp}}$ ) dans le tableau 4.II. La colonne transition émissive correspond à la transition finale tandis que les différents chemins possibles pour y accéder sont présentés dans la colonne origine. Les mesures expérimentales permettent d'obtenir la valeur de  $n$  pour chaque transition émissive, mais ne peut pas discriminer entre les différentes origines. La dépendance en puissance théorique pour chaque origine est toutefois connue et présentée dans le tableau.

**PL initiale** L'émission initiale est déjà bien caractérisée dans la littérature, c'est donc un bon endroit pour commencer notre analyse sur des bases solides. La dépendance en puissance de l'émission initiale de l'exciton et de l'exciplexe est identique. Elle suit très bien une loi de puissance de l'intensité en fonction de la fluence :

$$I(f) = Af^n + B \quad (4.1)$$

Dans la limite où  $B$  est petit, cette équation devient une droite ( $y(x) = ax+b$ ) dans un graphique log-log. Les valeurs de  $a$  obtenues des ajustements présentés à la figure 4.13 correspondent à  $n$  dans l'équation 4.1.

La PL initiale exhibe un comportement en  $n=0,7\pm 0,1$  pour l'exciton et l'exciplexe. Dans la limite des très faibles puissances, la dépendance devrait être linéaire, c'est-à-dire  $n = 1$ . Cette tendance sous-linéaire indique qu'un mécanisme réduit la population d'excitons primaires. Cette observation a déjà été rapportée et elle est attribuée à l'annihilation bimoléculaire singulet-singulet ( $S_1 + S_1 \rightarrow S_N + S_0$ ), c'est-à-dire où deux singulets ( $S_1$ ) génèrent un singulet à haute énergie ( $S_N$ ). Ce mécanisme est beaucoup plus rapide que l'émission du singulet et décroît en  $I_{S_1 \rightarrow S_0}(t) \propto 1/(1+t)^2$  dans les premières

| Espèce                | Transitions émissive      | $n_{exp}$     | $n_{th}$  | Origine   |
|-----------------------|---------------------------|---------------|---|---|
| P                     | $S_1 \rightarrow S_0$     | $0,7 \pm 0,1$ | 1   | $S_0 \rightarrow$   |
|                       | $E_{xpl} \rightarrow S_0$ | $0,7 \pm 0,1$ | 1   | $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow CT \rightarrow$                    |
| S-                    | $S_1 \rightarrow S_0$     |               | 0,7   | $SSP \rightarrow CT \rightarrow$                                    |
|                       |                           |               | 0,35  | $SSP \rightarrow CT \rightarrow T_1 \rightarrow$                    |
|                       | $E_{xpl} \rightarrow S_0$ | $0,7 \pm 0,1$ | 2   | $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_N \rightarrow SSP^* \rightarrow$ |
|                       |                           |               | 1   | $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_N \rightarrow T_1 \rightarrow$   |
| $T_1 \rightarrow S_0$ | $1,1 \pm 0,2$             | 0,7           | $SSP \rightarrow CT \rightarrow$                  |   |
|                       |                           | 2             | $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_N \rightarrow$ |   |
|                       |                           |               | 0,7   | $SSP \rightarrow CT \rightarrow$                                    |
| S+                    | $S_1 \rightarrow S_0$     | $0,7 \pm 0,1$ | 0,7   | $SSP \rightarrow CT \rightarrow$                                    |
|                       |                           |               | 0,35  | $SSP \rightarrow CT \rightarrow T_1 \rightarrow$                    |
|                       | $E_{xpl} \rightarrow S_0$ | $0,7 \pm 0,1$ | 1   | $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_N \rightarrow SSP^* \rightarrow$ |
|                       |                           |               | 0,5   | $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_N \rightarrow T_1 \rightarrow$   |
| $T_1 \rightarrow S_0$ | $0,9 \pm 0,1$             | 0,7           | $SSP \rightarrow CT \rightarrow$                  |   |
|                       |                           | 1             | $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_N \rightarrow$ |   |
|                       |                           |               | 0,7   | $SSP \rightarrow CT \rightarrow$                                    |

Tableau 4.II – Ensemble des transitions primaires (p), secondaires à faible puissance (S-) et secondaires à forte puissance (S+) possibles. Les valeurs de  $n_{th}$  secondaires intègrent le facteur expérimental  $n = 0,7 \pm 0,1$  de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$

picosecondes de l'émission [19, 71]. Des mesures ultra-rapides pourront confirmer cette supposition lorsque la caméra à balayage de fente sera parfaitement fonctionnelle dans notre laboratoire.

**PL retardée** Puisque l'intensité de l'émission de la transition  $S_1 \rightarrow S_0$  est une sonde directe de la population de  $S_1$ , tous les mécanismes qui dépendent linéairement de cet état auront une dépendance en fluence sous-linéaire ( $n = 0,7 \pm 0,1$ ), comme c'est le cas pour l'exciplex initial. On peut maintenant s'intéresser aux mécanismes lents en analysant leur dépendance en puissance présentée à la figure 4.13. Les ajustements ont été divisés en deux régimes puisqu'il y a un changement abrupt de pente dans l'émission de l'exciton. Ce changement de pente n'est pas bien modélisé par une équation de saturation, c'est pourquoi j'ai ajusté deux lois de puissance. De plus, ce comportement en deux phases est caractéristique du biexciton. Je reviendrai sur la dynamique de l'exciton singulet secondaire plus tard puisqu'il est le plus compliqué des trois espèces émissives.

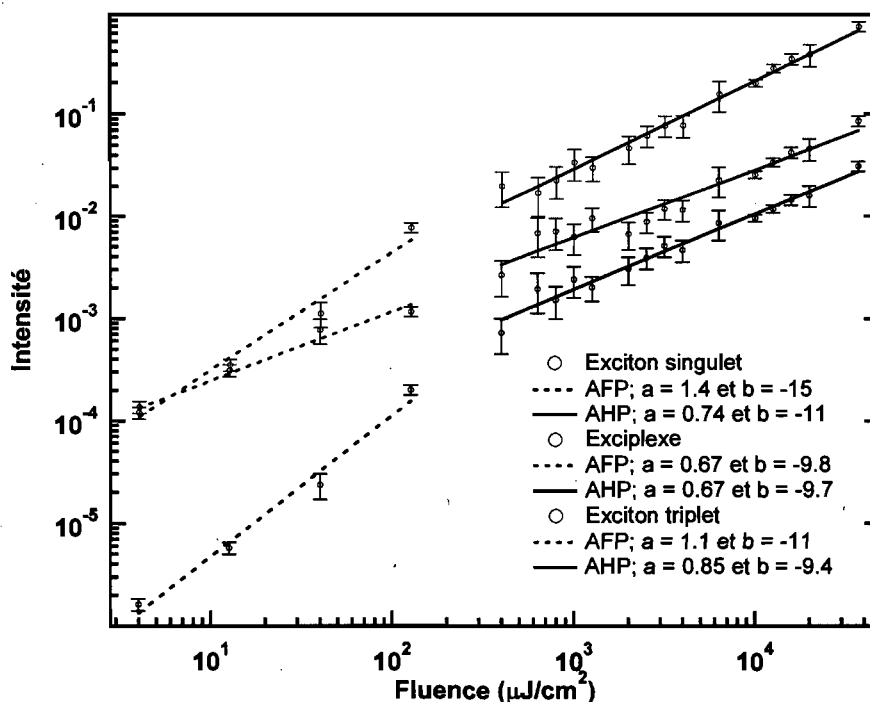


Figure 4.13 – Intensité intégrée de la PL retardé en fonction de la fluence de l'excitation pour l'exciton singulet (noir), l'exciplexe (bleu), l'exciton triplet (rouge). Les lignes pleines (pointillées) sont des droites ajustées sur le logarithme des données à haute (faible) puissance et les paramètres  $a$  et  $b$  sont associés à l'ajustement  $f(x) = ax+b$ .

**Exciplexe retardé** La première espèce étudiée est l'exciplexe puisqu'il n'affiche aucun changement de régime ( $I(P) \propto P^n$ ,  $n=0,7 \pm 0,1$ ) et sa dépendance en puissance est exactement la même que l'espèce primaire. Ceci nous indique que le mécanisme a une source commune avec la PL initiale mais qu'un état intermédiaire accumule des excitations et les libère lentement. Dans un récent article de Westenhoff et coll. [16], un état appelé SSP (Spatially Separated Polarons) est observé. Cet état est couplé à l'état de transfert de charge et son temps de vie est assez long. Il n'a pas été caractérisé en détail puisque la proportion d'excitations qui s'y piègent est relativement faible comparative-ment à l'exciplexe et au triplet. Cette observation concorde aussi avec les calculs DFT de Huang et coll.[17, 26] qui montre qu'un très grand nombre de configurations spatiales à l'interface entre le PFB et le F8BT peuvent séparer l'exciton en polarons plutôt qu'en



exciplexe[72, 73].

**Résumé de la dynamique** Avant de s'attaquer aux excitons qui présentent des comportements plus complexes, résumons la photophysique du système. Le schéma de la figure 4.14 présente l'ensemble des transitions plausibles du système. L'excitation initiale crée des excitons singulets  $S_1$  (1) et, si la puissance est suffisante, des excitons  $S_N$  (10). La dynamique de  $S_1$  est déjà bien caractérisée, l'exciton se scinde en état de transfert de charge (3,  $S_1 \rightarrow CT$ ) ou se recombine vers l'état fondamental (2,  $S_1 \rightarrow S_0$ ). L'état CT peut ensuite donner des triplets (6,  $CT \rightarrow T_1$ ), des exciplexes (4) et des SSP (8). Les triplets et les SSP sont connus pour avoir des temps de vie assez longs, ils peuvent être la source d'excitations secondaires tandis que les autres espèces recombinent rapidement. L'état  $S_N$  peut donner un état CT s'il est près d'une hétérojonction (12) ou des triplets par fission de singulet (11,  $S_N \rightarrow T_1 + T_1$ ). De plus, la dépendance en puissance de la population de l'état  $S_N$  est quadratique à faible puissance et devient linéaire à forte puissance. Ce changement de régime est cohérent avec le changement de  $n_{exp}$  observé pour les excitons. Tous ces éléments, en particulier leur dépendance en puissance, sont importants pour comprendre la dynamique des excitons secondaires.

**Excitons triplets retardés** L'état SSP est la source des exciplexe secondaires, il doit donc aussi pouvoir générer des excitons triplet selon  $f^{0,7}$ . Les données extraites de la figure 4.13 attribuent plutôt une valeur de  $n=1.1\pm 0,2$  et  $n=0.9\pm 0,1$ , à faible et forte puissance respectivement. On sait cependant que l'état  $S_N$  peut se scinder en triplets selon  $f^2$  à faible puissance et  $f$  à forte puissance. Si l'exciton triplet est peuplé à la fois par les SSP et par les  $S_N$ , sa dépendance en puissance devrait être une combinaison des deux espèces qui le peuplent. Par ailleurs, le changement de pente est cohérent avec la transition  $n = 2 \rightarrow n = 1$  de l'état  $S_N$  [74].

**Excitons singulets retardés** L'émission de l'exciton singulet présente le changement de pente le plus prononcé, on s'attend donc à ce qu'il ait une forte contribution de  $S_N$ . Cependant, dans la limite des hautes puissances la valeur expérimentale de  $n = 0,7 \pm 0,1$

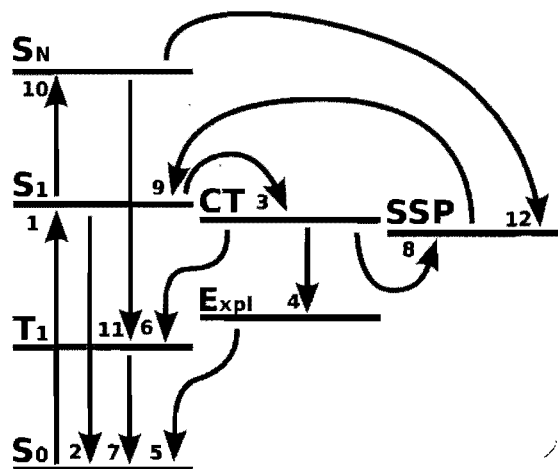


Figure 4.14 – Schéma des niveaux énergétiques.

recoupe la valeur de  $n$  pour l'exciplexe secondaire et l'émission primaire. Ceci implique que les SSP sont générés massivement à forte puissance et qu'ils régénèrent le singulet.

Un mécanisme supplémentaire doit toutefois être considéré dans l'analyse de l'émission secondaire de  $S_1$ , c'est l'annihilation bimoléculaire des excitons triplets. Sa dépendance en fluence est  $\sqrt{f}$  et si on inclut les multiples chemins de génération des triplets,  $n$  peut valoir 1, 0,5 ou 0,35.

Il y a donc tout un ensemble de phénomènes qui peut contribuer à l'émission de l'exciton singulet secondaire. Bien qu'il ne soit pas possible de trouver la contribution relative de chacun, les contributions dominantes peuvent être déterminées. Dans le régime des faibles puissances, la valeur de  $n = 1,4 \pm 0,2$  montre une très forte composante des espèces issues de  $S_N$  tandis qu'aux puissances élevées, la valeur de  $n = 0,7 \pm 0,1$  montre que l'état SSP contribue majoritairement à cette émission.

Si l'on met toutes ces informations dans un schéma, on obtient celui présenté à la figure 4.14. À ce stade, les informations sur les transitions permises sont plutôt qualitatives. Une modélisation détaillée permet d'extraire les valeurs des différents taux de transition. Cette modélisation est présentée au chapitre suivant.

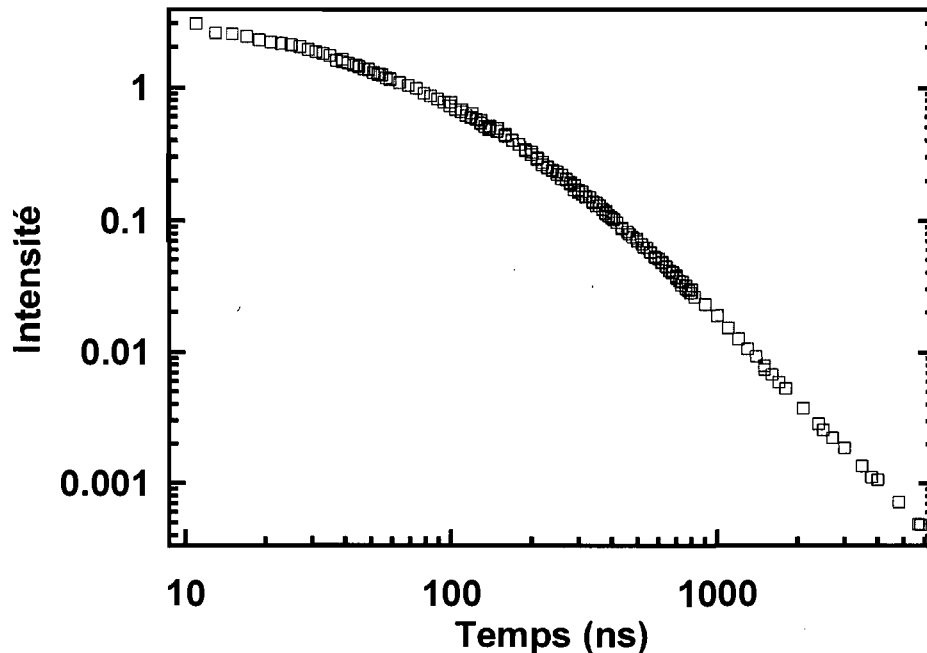


Figure 4.15 – Décroissance temporelle de la PL

#### 4.5.2 De l'évolution temporelle de la photoluminescence

L'analyse de la dépendance en puissance nous a permis de sélectionner quels mécanismes sont importants dans la dynamique du système, mais n'est pas suffisante pour leur associer des taux. Pour obtenir ces informations supplémentaires, il est nécessaire de résoudre temporellement l'ensemble de l'émission pour chaque état émissif.

Un graphique de la décroissance temporelle de la PL de l'exciplexe est présenté à la figure 4.15. On y voit deux régimes distincts, soit une décroissance exponentielle initiale et une décroissance en loi de puissance lorsque  $t > 100$  ns. La décroissance exponentielle initiale est attendue, mais le comportement à long temps est particulièrement intéressant puisqu'il est proportionnel à  $t^{-2}$ .

Une telle dépendance peut, entre autres, s'expliquer par une distribution spatiale d'états polaroniques, concordant avec les SSP mentionnés précédemment. Si on compare les figures 4.15 et 4.9, on observe que les deux ont une composante initiale exponentielle et une composante retardée en loi de puissance, mais que la transition entre les deux est

différente. Cette différence s'explique qualitativement par une variation de la réponse du système en fonction de la puissance d'excitation mais un modèle plus complet est nécessaire pour poursuivre l'analyse.

### 4.5.3 Résumé

J'ai d'abord montré qu'il y a une régénération de la population des excitons et des exciplexes qui occasionne de la PL sur plusieurs microsecondes. Ce repeuplement est associé à des états polaroniques (SSP) qui sont générés rapidement, mais qui agissent ensuite comme un réservoir d'excitations qui se déverse tranquillement dans l'exciton singulet. J'ai aussi montré qu'il y a une importante population de triplets et que leur émission radiative est observée à  $\approx 1,8$  eV.

L'analyse de la dépendance en puissance de la PL associée aux différents états a confirmé l'importance des SSP et des excitons  $S_N$  dans la dynamique du système. Par ailleurs, l'évolution temporelle du système montre deux régimes, soit l'exponentielle initiale et une émission en loi de puissance qui peut être associée aux SSP.

Cette analyse préliminaire donne des pistes de réflexion, mais une modélisation plus exhaustive est nécessaire pour comprendre la dynamique du système.

## CHAPITRE 5

### ANALYSE DES RÉSULTATS ET MODÉLISATION

#### 5.1 Contexte et survol de la littérature

Afin de comprendre la physique sous-jacente au système complexe détaillé dans la section précédente, il est nécessaire d'utiliser des méthodes numériques pour résoudre le système d'équations différentielles couplées [19]. Les données présentées ne permettent pas de modéliser parfaitement l'ensemble des composantes, mais nous apportent tout de même une multitude d'informations intéressantes. La figure 4.15 présentée à la section précédente montre que la décroissance temporelle de l'intensité de l'exciplexe suit une loi de puissance ( $\propto t^{-2}$ ). Une décroissance non exponentielle implique généralement une distribution de taux de recombinaison (équation 5.1).

$$I(t) = \sum_{i=1}^N P_i e^{-\gamma_i t} \quad (5.1)$$

Dans la limite où il y a un très grand nombre de taux différents ( $N \gg 1$ ), on peut passer de la somme discrète à une distribution continue de taux (équation 5.2) [75].

$$I(t) = \int_0^{\infty} P(\gamma) e^{-\gamma t} d\gamma = \mathcal{L}[P(\gamma)] \quad (5.2)$$

Cette équation correspond à la transformée de Laplace de la densité de probabilité de taux ( $\gamma$ ). La distribution de taux est très intéressante puisqu'elle nous permet de comprendre la physique du phénomène.

Si je reviens aux mesures de photoluminescence résolue en temps (PLRT) dans mon système, chaque photon émis correspond à une recombinaison électron-trou. Une distribution de taux de recombinaison de ce genre peut être associée à un ensemble d'états de transfert de charge ayant une distribution de rayons. Cette analyse n'explique pas comment est générée cette distribution, mais permet de la caractériser. Pour ce faire, on

suppose que l'électron et le trou peuvent recombiner vers l'exciton par effet tunnel, c'est-à-dire que la probabilité de recombinaison va comme  $e^{-\alpha r}$ ;  $r$  la distance électron-trou. La distribution des  $r$  associés aux complexes de transfert de charge peut être reconstruite à partir de la transformée de Laplace inverse de la décroissance temporelle de la PL ( $\mathcal{L}^{-1}[I(t)]$ ).

Si on analyse les données que j'ai présentées précédemment, on observe une décroissance en loi de puissance pour les longs temps ( $t > 100$  ns). La formule généralement utilisée pour des comportements temporels qui s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeur est l'exponentielle étirée [76]. Pour nos données, elle ne permet pas de bien reproduire la forme, notamment la décroissance en  $t^{-2}$ . La loi de puissance asymptotique (équation 5.3,  $\alpha \approx 2$ ) ressemble à une exponentielle étirée, mais permet de modéliser les décroissances en loi de puissance [77–80].

$$I(t) = \frac{1}{a + (t/\tau_0)^\alpha} \quad (5.3)$$

Cette fonction permet un très bel ajustement aux données expérimentales, mais la transformée de Laplace inverse est un sinus [81]. Notre système impose deux conditions à la distribution : tous les taux sont positifs et il n'y a pas de taux élevés parce que les processus rapides sont bien reproduits par une exponentielle. Évidemment, un sinus ne fait aucun sens pour notre système puisqu'il ne satisfait aucune de ces deux conditions.

## 5.2 Modèle 1

Le premier modèle se veut un premier pas vers une compréhension plus générale du système. Il est avant tout basé sur la nécessité d'avoir une transformée de Laplace valide, mais aussi sur le besoin d'intégrer cette dynamique au système d'équations différentielles couplées modélisant le système. En ce sens, il a permis un accord qualitatif entre les solutions numériques et les données expérimentales, mais sa réelle utilité est de nous donner des pistes de réponse sur le comportement des SSP. Je vais me concentrer sur ce deuxième aspect parce qu'un accord qualitatif n'est pas ce qui est recherché ici.

Tout d'abord, j'ai du trouver une fonction semblable à la loi de puissance asymp-

totique, mais dont la transformée de Laplace inverse était satisfaisante. On sait que  $\mathcal{L}[P(\gamma) = \gamma] \propto t^{-2}$ . Si on veut qu'il n'y ait pas de termes avec un taux élevé, il suffit d'introduire une valeur de coupure,  $\gamma_0$  tel que :

$$P(\gamma) = \begin{cases} I_0 \gamma & \text{si } 0 \leq \gamma \leq \gamma_0 \\ 0 & \text{si } \gamma > \gamma_0 \end{cases} \quad (5.4)$$

On calcule ensuite la transformée de Laplace de cette fonction

$$\begin{aligned} I(t) &= \mathcal{L}[P(\gamma)] \\ &= \int_0^{\infty} P(\gamma) e^{-\gamma t} d\gamma \\ &= I_0 \int_0^{\gamma_0} \gamma e^{-\gamma t} d\gamma \\ &= I_0 \left. \frac{-e^{-\gamma t} (\gamma t + 1)}{t^2} \right|_0^{\gamma_0} \\ &= I_0 \frac{1 - e^{-\gamma_0 t} (\gamma_0 t + 1)}{t^2} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Mes données sont présentées à la figure 5.1 ainsi qu'un ajustement composé de l'équation 5.5 et d'une exponentielle ( $\tau=30$  ns). Une valeur de  $\gamma_0 = 1,3 \times 10^{-2}$  est extraite de l'ajustement. De plus, il est impossible d'obtenir un ajustement comparable en utilisant uniquement le terme étiré, le terme mono-exponentiel est nécessaire à la solution. Ceci est très important pour l'analyse qui va suivre.

Par ailleurs, on sait que la densité de probabilité est normalisée puisqu'un exciton peut se trouver dans n'importe quel état, mais va finir par émettre un seul photon. Puisque le processus de recombinaison se fait par effet tunnel, le temps de vie des états devrait augmenter exponentiellement avec leur diamètre, d'où :

$$\gamma(r) = \gamma_r e^{-\alpha r} \quad (5.6)$$

D'où on définit le rayon de coupure ( $r_0$ ) en fonction du taux de coupure ( $\gamma_0$ ) :

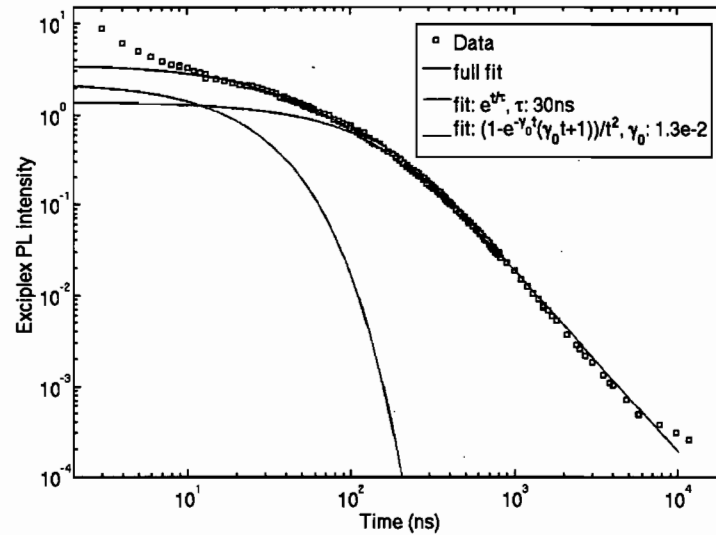


Figure 5.1 – Intensité intégrée du pic de PL de l’exciplexe en fonction du temps. L’ajustement est la somme d’une exponentielle simple (rouge) et d’une distribution de taux (turquoise)

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \gamma_r e^{-\alpha r_0} \\ r_0 &= -\alpha^{-1} \ln \left( \frac{\gamma_0}{\gamma_r} \right) \end{aligned} \quad (5.7)$$

La distribution devient

$$P(r) = \begin{cases} I_0 \gamma_r e^{-\alpha r} & \text{si } r \geq r_0 \\ 0 & \text{si } r < r_0 \end{cases} \quad (5.8)$$

La distribution des  $\gamma$  extraite de ces données (figure 5.2) est très intéressante puisqu’elle nous permet de bien comprendre le phénomène de génération des SSP. Le rayon de coupure ( $r_0$ ) nous indique qu’un mécanisme compétitif vient collecter tous les états dont le rayon est suffisamment petit tandis que ceux dont le rayon est plus grand se distribuent spatialement selon une exponentielle décroissante. De plus, la présence du terme mono-exponentiel dans l’ajustement nous confirme que ce mécanisme compétitif est la



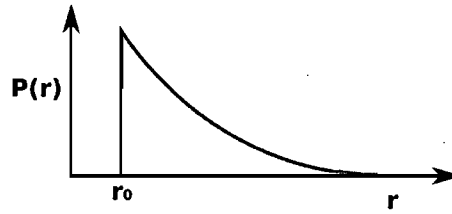


Figure 5.2 – Distribution spatiale des SSP

génération d'exciplexes.

L'analyse de mes données nous donne les détails du phénomène de génération des SSP mais ne peut déterminer leur source. Est-ce l'état  $S_1$ ,  $S_N$  ou  $CT$  ? Pour ce faire, une modélisation détaillée devra être faite. Des résultats préliminaires sont cohérents avec une génération significative de SSP mais ne permettent pas de reproduire toute la dynamique. Un meilleur modèle est nécessaire pour poursuivre cette étude.

### 5.3 Modèle 2

Je vais présenter brièvement un second modèle qui a fait ses premières preuves, mais dont l'implémentation dépasse le cadre de ce mémoire [82]. D'un point de vue fondamental ce modèle est très intéressant puisqu'il repose sur des bases physiques plus solides que le précédent. En plus, il a l'avantage d'utiliser uniquement 3 paramètres ajustables pour bien reproduire les données. Un ajustement rapide, non optimisé, est présenté à la figure 5.4 et témoigne du très bon accord du modèle.

Le modèle consiste en un système à 3 niveaux où la recombinaison se fait de l'état 1 vers le 0 tandis que l'état 2 est sombre. L'état sombre piège les excitations selon une distribution spatiale ( $f(r)$ ) et leur associe un taux de recombinaison ( $k(r)$ ) vers l'état 1. Le transfert cyclique entre l'état 1 et 2 est la source des excitations à long temps de vie tandis que la transition  $1 \rightarrow 0$  est l'exponentielle initiale. La figure 5.3 présente un schéma de ces interactions dans le système idéalisé. Ce système peut être modélisé par l'équation 5.9 [83].

$$\frac{dx(t)}{dt} = - \left( \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{esc}} \right) x(t) + \int_0^t dt' \frac{x(t')}{\tau_{esc}} R(t-t') \quad (5.9)$$

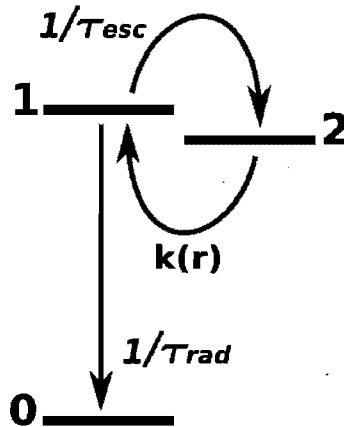


Figure 5.3 – Schéma énergétique et dynamique du modèle 2.

Où  $x(t)$  est la population de l'état 2,  $\tau_{rad}$  le temps de vie de l'état émissif,  $\tau_{esc}$  le temps caractéristique du transfert entre l'état sombre et l'état émissif et  $R$  la distribution des taux de transfert  $2 \rightarrow 1$ . Tachiyaka et Seki[84] ont montré qu'il existe une solution analytique à l'équation 5.9 qui ne fait aucune supposition sur la physique sous-jacente.

$$\hat{x}(s) = \left( s + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{[1 - R(s)]}{\tau_{esc}} \right)^{-1} \quad (5.10)$$

La solution existe (équation 5.10) mais son utilisation peut s'avérer particulièrement difficile. En particulier, l'émergence d'un terme  $f(r)k(r)$  dans  $R(S)$  nous empêche de discerner la distribution spatiale des sites et la dépendance spatiale des taux d'échappement. Pour le moment, il nous est impossible de reconstruire la distribution en diamètre des SSP.

De plus, la nature de la solution analytique complique son incorporation à un modèle plus élaboré qui inclut les nombreux états énergétiques présents dans le système F8BT : PFB. Ce modèle est donc beaucoup plus fidèle que le premier et son potentiel est bien plus grand, mais nécessite encore beaucoup de travail.

Il faudrait notamment s'intéresser à d'autres propriétés physiques qui peuvent à la fois être mesurées expérimentalement et modélisées numériquement. La première étape serait de comparer des courbes d'évolution temporelle à différentes fluences d'excitation afin de voir si le modèle permet de reproduire les observations en modifiant uniquement

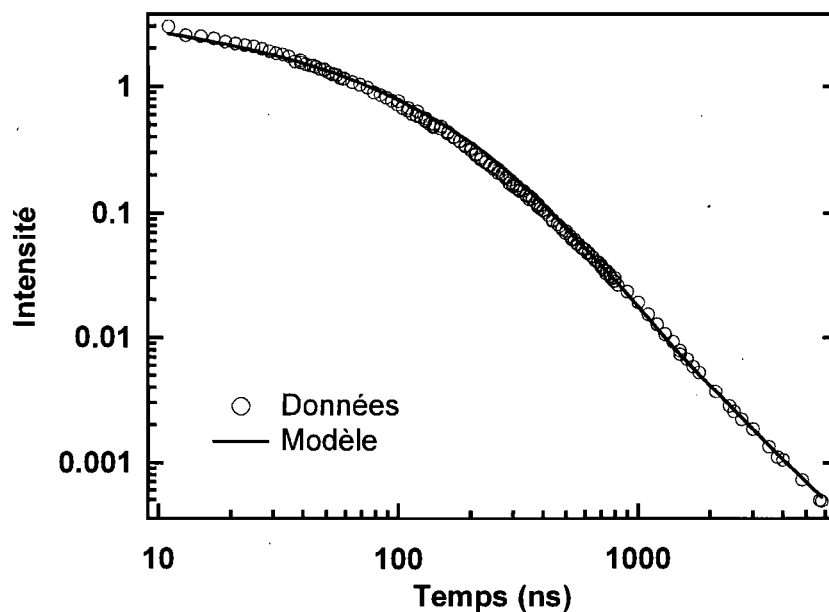


Figure 5.4 – Intensité intégrée du pic de PL de l'exciplexe en fonction du temps. L'ajustement est fait avec le modèle 2.

la densité d'excitations initiales. Par la suite, la dépendance en puissance des différents pics présents dans le spectre de PL devrait aussi être reproduit par le modèle en modifiant les conditions initiales.

La seconde étape serait d'étudier la dépendance en température de cette dynamique puisque la mobilité des charges est significativement augmentée à haute température. Cela risque d'avoir un effet drastique sur la dynamique des espèces à long temps de vie puis

Une fois que le modèle fonctionne bien pour les mélanges F8BT :PFB, il faudrait comparer les résultats avec des échantillons de F8BT pur pour extraire les propriétés intrinsèques du F8BT de celles qui sont attribuables au mélange. Il pourrait aussi être intéressant d'inclure les triplets pour mieux comprendre la cohabitation des triplets et des SSP sur plusieurs microsecondes.

Bref, ce modèle ouvre la voie à une analyse bien plus élaborée des processus dynamiques à long temps de vie dans les mélanges F8BT :PFB mais beaucoup de travail reste à faire pour le perfectionner.

## CHAPITRE 6

### CONCLUSION

Dans le cadre de ce mémoire, je me suis intéressé à la photophysique des hétérojonctions de polymères. Plus précisément, à la dynamique des excitons triplets puisqu'ils sont mal compris et peuvent réduire l'efficacité des dispositifs électroluminescents ou photovoltaïques. Pour ce faire, j'ai d'abord bâti un obturateur optique ultra-rapide, initialement par somme de fréquence à large bande et ensuite par effet Kerr optique, pour sonder ces systèmes. Ces deux versions l'obturateur se sont avérées inadaptées à notre système laser, c'est pourquoi une troisième version de cette expérience est en développement. Par la suite, j'ai étudié la photophysique d'un mélange de polyfluorènes (F8BT : PFB) à l'état solide dont la microstructure est fortement ségréguée et forme un grand nombre d'hétérojonctions de type II distribuées dans le volume. Ces architectures sont fréquemment utilisées dans un contexte photovoltaïque et la compréhension de la dynamique électronique à ces interfaces est une partie intégrante du développement de ces dispositifs. Une compréhension détaillée des mécanismes électroniques suivant l'absorption de lumière dans ces polymères est nécessaire afin d'améliorer notre compréhension des cellules photovoltaïques organiques.

Le système F8BT : PFB est bien connu pour générer un état de transfert de charge à l'interface nommé exciplexe. Cet état a un temps de vie bien plus long et une énergie plus basse que l'exciton singulet excité optiquement. La dynamique aux hétérojonctions est particulièrement importante pour ces mélanges à cause de la petite taille des nanodomains, assurant la très grande efficacité du phénomène de transfert de charge.

Par le biais de mesures spectroscopiques résolues en temps à 10 K, j'ai observé la dynamique des états électroniques de ces polymères. Ces mesures m'ont permis d'obtenir la première observation directe de l'émission du triplet dans un tel mélange en plus de découvrir un mécanisme régénératif par lequel des espèces à court temps de vie émettent pendant plusieurs microsecondes.

Dans un premier temps, l'évolution temporelle de la PL peut être divisée en deux

phases : l'exponentielle (rapide) et la loi de puissance (lente). La partie exponentielle est la décroissance mesurée dans la littérature qui se situe aux environs de 40 ns tandis que la partie en loi de puissance est issue du nouveau mécanisme régénératif que nous proposons. La décroissance de la seconde phase va selon  $t^{-2}$  et est associée à une distribution de polarons (SSP) qui recombinent vers l'exciton.

J'ai par la suite caractérisé cette émission secondaire en faisant varier la puissance d'excitation. J'ai observé une émission provenant presque entièrement de l'exciplexe lorsque la fluence d'excitation de l'échantillon est petite ( $6 \mu\text{J}$ ). En augmentant la fluence, l'émission de l'exciton singulet et celle du triplet sont devenues de plus en plus importantes et, à forte fluence, le triplet domine complètement l'émission. Cette dynamique est associée à la génération de biexcitons au centre des nanodomains de F8BT lorsque la fluence est suffisamment élevée. Ces états vont peupler le triplet par fission du singulet si aucune interface n'est disponible pour séparer l'exciton.

Par une analyse plus détaillée de la dépendance en puissance mesurée sur plus de 4 ordres de grandeur, je montre que la PL initiale a une dépendance sous linéaire en fonction de la fluence de l'excitation ( $f^{0.7}$ ), ce qui confirme la présence de biexcitons. L'exciplexe retardé suit la même dépendance que les espèces initiales, confirmant qu'un état intermédiaire (SSP) accumule des excitations sur plusieurs microsecondes et les retourne progressivement au système.

La dépendance en puissance des autres espèces n'est pas aussi directe puisque plusieurs états les repeuplent simultanément. On peut toutefois confirmer la forte influence du biexcitons dans la dynamique à faible fluence des excitons et l'importance des SSP à forte fluence.

L'analyse détaillée de la décroissance temporelle permet de mieux comprendre le rôle des SSP dans la dynamique à long temps de vie. J'ai fait un modèle simple qui me permet d'établir une distribution de rayons pour ces états polaroniques. J'observe un rayon de coupure en dessous duquel aucun SSP n'est généré tandis que la distribution de rayons suit une exponentielle décroissante par la suite. J'en conclus que si la distance électron-trou n'est pas suffisante, l'excitation va relaxer vers un exciplexe tandis que si son rayon est suffisant, elle va générer des SSP.

Toutes ces observations permettent de dresser un portrait assez fidèle des différents états énergétiques et de leur dynamique. Je ne suis toutefois pas capable de bien reproduire quantitativement le comportement temporel de toutes les espèces présentes. Un modèle très intéressant, qui reproduit aussi bien les données avec moins de paramètres ajustables et des bases physiques solides, est en développement et pourra être utilisé à l'avenir pour analyser ces comportements en loi de puissance. Cette analyse sera très intéressante puisqu'elle va nous permettre d'associer exactement la contribution de chaque état à la dynamique globale en plus de nous donner une image plus juste de la distribution des SSP.

Parallèlement à ces améliorations au niveau de la modélisation, l'implantation de la caméra à balayage de fente dans le laboratoire va nous permettre de sonder la dynamique ultra-rapide du système dans les conditions expérimentales de notre laboratoire. C'est particulièrement important afin d'évaluer précisément la quantité de biexcitons produite et son impact sur le système entier.

Au-delà de ces considérations à court terme, les mécanismes observés dans les dérivés de polyfluorènes nous ouvrent la voie vers la compréhension de systèmes plus complexes. L'immense bagage de connaissances obtenues par l'étude de ces systèmes modèles nous permet de beaucoup mieux comprendre les interfaces polymère-polymère, notamment pour des applications photovoltaïques. Par ailleurs, les évolutions temporelles en loi de puissance sont observées dans une variété de systèmes très différents, tant organiques qu'inorganiques [85, 86]. L'analyse des mécanismes communs pourrait nous permettre d'en tirer des connaissances fondamentales applicables à un vaste ensemble de systèmes.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mark M. SOMOZA : Depiction of franck condon principle in absorption and fluorescence. <http://en.wikipedia.org/wiki/File: Franck-Condon-diagram.png>, 2006.
- [2] Andor Technology PLC : 2009.
- [3] AC MORTEANI, RH FRIEND et C SILVA : *Organic light emitting devices*, chapitre 2-, pages 35–94. Wiley-VCH, 2006.
- [4] AC MORTEANI, P SREEARUNOTHAI, LM HERZ, RH FRIEND et C SILVA : Exciton regeneration at polymeric semiconductor heterojunctions. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 92(24), JUN 18 2004.
- [5] Ching W. TANG : *Patent 4164431 : Multilayer organic photovoltaic elements*. USPTO, 1979.
- [6] H SIRRINGHAUS, N TESSLER et RH FRIEND : Integrated, high-mobility polymer field-effect transistors driving polymer light-emitting diodes. *SYNTHETIC METALS*, 102(1-3):857–860, JUN 1999.
- [7] E MOONS : Conjugated polymer blends : linking film morphology to performance of light emitting diodes and photodiodes. *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, 14(47):12235–12260, DEC 2 2002.
- [8] H SPANGGAARD et FC KREBS : A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS*, 83(2-3):125–146, JUN 15 2004.
- [9] JJM HALLS, CA WALSH, NC GREENHAM, EA MARSEGLIA, RH FRIEND, SC MORATTI et AB HOLMES : Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *NATURE*, 376(6540):498–500, AUG 10 1995.

- [10] AC ARIAS, JD MACKENZIE, R STEVENSON, JJM HALLS, M INBASEKARAN, EP WOO, D RICHARDS et RH FRIEND : Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends : A combined microscopic and photovoltaic investigation. *MACROMOLECULES*, 34(17):6005–6013, AUG 14 2001.
- [11] JJM HALLS, J CORNIL, DA dos SANTOS, R SILBEY, DH HWANG, AB HOLMES, JL BREDAS et RH FRIEND : Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces : A joint experimental and theoretical study. *PHYSICAL REVIEW B*, 60(8):5721–5727, AUG 15 1999.
- [12] CJ BRABEC, NS SARICIFTCI et JC HUMMELEN : Plastic solar cells. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, 11(1):15–26, FEB 2001.
- [13] VI ARKHIPOV, EV EMELIANOVA, YH TAK et H BASSLER : Charge injection into light-emitting diodes : Theory and experiment. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 84(2):848–856, JUL 15 1998.
- [14] JH BURROUGHES, DDC BRADLEY, AR BROWN, RN MARKS, K MACKAY, RH FRIEND, PL BURNS et AB HOLMES : Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *NATURE*, 347(6293):539–541, OCT 11 1990.
- [15] RH FRIEND, RW GYMER, AB HOLMES, JH BURROUGHES, RN MARKS, C TALLIANI, DDC BRADLEY, DA DOS SANTOS, JL BREDAS, M LOGDLUND et WR SALANECK : Electroluminescence in conjugated polymers. *NATURE*, 397(6715):121–128, JAN 14 1999.
- [16] Sebastian WESTENHOFF, Ian A. HOWARD, Justin M. HODGKISS, Kiril R. KIROV, Hugo A. BRONSTEIN, Charlotte K. WILLIAMS, Neil C. GREENHAM et Richard H. FRIEND : Charge recombination in organic photovoltaic devices with high open-circuit voltages. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 130(41):13653–13658, OCT 15 2008.
- [17] Ya-Shih HUANG, Sebastian WESTENHOFF, Igor AVILOV, Paiboon SREEARUNOTHAI, Justin M. HODGKISS, Caroline DELEENER, Richard H. FRIEND et David



- BELJONNE : Electronic structures of interfacial states formed at polymeric semiconductor heterojunctions. *NATURE MATERIALS*, 7(6):483–489, JUN 2008.
- [18] Sebastian WESTENHOFF, Ian A. HOWARD et Richard H. FRIEND : Probing the morphology and energy landscape of blends of conjugated polymers with sub-10 nm resolution. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 101(1), JUL 4 2008.
- [19] MA STEVENS, C SILVA, DM RUSSELL et RH FRIEND : Exciton dissociation mechanisms in the polymeric semiconductors poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole). *PHYSICAL REVIEW B*, 63(16), APR 15 2001.
- [20] AC MORTEANI, RH FRIEND et C SILVA : Exciton trapping at heterojunctions in polymer blends. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 122(24), JUN 22 2005.
- [21] AC MORTEANI, PKH HO, RH FRIEND et C SILVA : Electric field-induced transition from heterojunction to bulk charge recombination in bilayer polymer light-emitting diodes. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 86(16), APR 18 2005.
- [22] AC MORTEANI, RH FRIEND et C SILVA : Endothermic exciplex-exciton energy-transfer in a blue-emitting polymeric heterojunction system. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 391(1-3):81–84, JUN 11 2004.
- [23] AC MORTEANI, AS DHOOT, JS KIM, C SILVA, NC GREENHAM, C MURPHY, E MOONS, S CINA, JH BURROUGHES et RH FRIEND : Barrier-free electron-hole capture in polymer blend heterojunction light-emitting diodes. *ADVANCED MATERIALS*, 15(20):1708+, OCT 16 2003.
- [24] Christopher R. MCNEILL, Sebastian WESTENHOFF, Chris GROVES, Richard H. FRIEND et Neil C. GREENHAM : Influence of nanoscale phase separation on the charge generation dynamics and photovoltaic performance of conjugated polymer blends : Balancing charge generation and separation. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 111(51):19153–19160, DEC 27 2007.

- [25] YJ XIA et RH FRIEND : Controlled phase separation of polyfluorene blends via inkjet printing. *MACROMOLECULES*, 38(15):6466–6471, JUL 26 2005.
- [26] Eric R. BITTNER, Irene BURGHARDT et Richard H. FRIEND : Does interchain stacking morphology contribute to the singlet-triplet interconversion dynamics in polymer heterojunctions ? *CHEMICAL PHYSICS*, 357(1-3, Sp. Iss. SI):159–162, FEB 23 2009.
- [27] D HERTEL, S SETAYESH, HG NOTHOFER, U SCHERF, K MULLEN et H BASSLER : Phosphorescence in conjugated poly(para-phenylene)-derivatives. *ADVANCED MATERIALS*, 13(1):65+, JAN 5 2001.
- [28] AS DHOOT et NC GREENHAM : Triplet formation in polyfluorene devices. *ADVANCED MATERIALS*, 14(24):1834–1837, DEC 17 2002.
- [29] E FERMI : Quantum theory of radiation. *Reviews of modern physics*, 14:87–132, 1932.
- [30] PAM DIRAC : The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1927.
- [31] A ASPECT, C FABRE et G GRYNBERG : Optique quantique 1 : Lasers tome 1. <http://catalogue.polytechnique.fr/site.php?id=63>, 2003.
- [32] F BASSANI, G PASTORI PARRAVICINI et RA BALLINGER : *Electronic States and Optical Transitions in Solids*. Pergamon press, 1975.
- [33] H SHIRAKAWA, T ITO et S IKEDA : Electrical properties of polyacetylene with various cis-trans compositions. *Die Makromolekulare Chemie*, 179(6):1565, 1978.
- [34] M POPE et CE SWENBERG : *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [35] M BORN et R OPPENHEIMER : Zur quantentheorie der moleküle. *Annalen der Physik*, 1927.

- [36] C ECKART : Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. *Physical Review*, 1935.
- [37] J FRANK : Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society*, 1926.
- [38] E CONDON : A theory of intensity distribution in band systems. *Physical Review*, 1926.
- [39] R KERSTING, U LEMMER, RF MAHRT, K LEO, H KURZ, H BASSLER et EO GOBEL : Femtosecond energy relaxation in pi-conjugated polymers. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 70(24):3820–3823, JUN 14 1993.
- [40] David J GRIFFITHS : *Introduction to Quantum Mechanics*. Benjamin-Cummings Pub Co, 2004.
- [41] P AVAKIAN et RE MERRIFIELD : Triplet excitons in anthracene crystals ?a review. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 5:37–77, 1968.
- [42] D HERTEL, H BASSLER, R GUENTNER et U SCHERF : Triplet-triplet annihilation in a poly(fluorene)-derivative. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 115(21):10007–10013, DEC 1 2001.
- [43] M SCHWOERER et HC WOLF : *Organic Molecular Solids*. Wiley-VCH, 2007.
- [44] C KLINGSHIRN : *Semiconductor Optics*. Springer, 2001.
- [45] Paul-Ludovic KARSENTI : Mémoire de D.E.A., Université de Montréal, 2008.
- [46] PY YU et M CARDONA : *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 1996.
- [47] Princeton INSTRUMENTS : <http://www.princetoninstruments.com/products/imcam/pimax/default> 2009.
- [48] Axis Photonique INC. : <http://www.axis-photon.com/fr/produits.shtml>, 2009.

- [49] LJ ZHAO, JLP LUSTRES, V FARZTDINOV et NP ERNSTING : Femtosecond fluorescence spectroscopy by upconversion with tilted gate pulses. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 7(8):1716–1725, 2005.
- [50] S KINOSHITA, H OZAWA, Y KANEMATSU, I TANAKA, N SUGIMOTO et S FUJIWARA : Efficient optical kerr shutter for femtosecond time-resolved luminescence spectroscopy. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 71(9):3317–3322, SEP 2000.
- [51] R NAKAMURA et Y KANEMATSU : Femtosecond spectral snapshots based on electronic optical kerr effect. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 75(3): 636–644, MAR 2004.
- [52] B SCHMIDT, S LAIMGRUBER, W ZINTH et P GILCH : A broadband kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, 76(8):809–814, JUL 2003.
- [53] Y KANEMATSU, H OZAWA, I TANAKA et S KINOSHITA : Femtosecond optical kerr-gate measurement of fluorescence spectra of dye solutions. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 87-9:917–919, MAY 2000.
- [54] Hiroshi MURAKAMI : Femtosecond time-resolved fluorescence up-conversion spectrometer corrected for wavelength-dependent conversion efficiency using continuous white light. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 77(11), NOV 2006.
- [55] Amplificateur multi-passes dragon. <http://www.kmlabs.com/>, 2009.
- [56] Topas. <http://www.lightcon.com/>, 2009.
- [57] XZ JIANG, MS LIU et AKY JEN : Bright and efficient exciplex emission from light-emitting diodes based on hole-transporting amine derivatives and electron-transporting polyfluorenes. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 91(12):10147–10152, JUN 15 2002.

- [58] DD GEBLER, YZ WANG, DK FU, M SWAGER et AJ EPSTEIN : Exciplex emission from bilayers of poly(vinyl carbazole) and pyridine based conjugated copolymers. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 108(18):7842–7848, MAY 8 1998.
- [59] SA JENEKHE et JA OSAHANI : Excimers and exciplexes of conjugated polymers. *SCIENCE*, 265(5173):765–768, AUG 5 1994.
- [60] ER BITTNER, JGS RAMON et S KARABUNARLIEV : Exciton dissociation dynamics in model donor-acceptor polymer heterojunctions. i. energetics and spectra. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 122(21), JUN 1 2005.
- [61] T OFFERMANS, PA van HAL, SCJ MESKERS, MM KOETSE et RAJ JANSSEN : Exciplex dynamics in a blend of pi-conjugated polymers with electron donating and accepting properties : Mdm-ppv and pcnepv. *PHYSICAL REVIEW B*, 72(4), JUL 2005.
- [62] VD MIHAILETCHI, LJA KOSTER, JC HUMMELEN et PWM BLOM : Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 93(21), NOV 19 2004.
- [63] T VIRGILI, G CERULLO, L LUER, G LANZANI, C GADERMAIER et DDC BRADLEY : Understanding fundamental processes in poly(9,9-dioctylfluorene) light-emitting diodes via ultrafast electric-field-assisted pump-probe spectroscopy. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 90(24), JUN 20 2003.
- [64] R KERSTING, U LEMMER, M DEUSSEN, HJ BAKKER, RF MAHRT, H KURZ, VI ARKHIPOV, H BASSLER et EO GOBEL : Ultrafast field-induced dissociation of excitons in conjugated polymers. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 73(10):1440–1443, SEP 5 1994.
- [65] TA FORD, I AVILOV, D BELJONNE et NC GREENHAM : Enhanced triplet exciton generation in polyfluorene blends. *PHYSICAL REVIEW B*, 71(12), MAR 2005.

- [66] Chang-Lyoul LEE, Xudong YANG et Neil C. GREENHAM : Determination of the triplet excited-state absorption cross section in a polyfluorene by energy transfer from a phosphorescent metal complex. *PHYSICAL REVIEW B*, 76(24), DEC 2007.
- [67] IR GOULD, RH YOUNG, LJ MUELLER, AC ALBRECHT et S FARID : Electronic-structures of exciplexes and excited charge-transfer complexes. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 116(18):8188–8199, SEP 7 1994.
- [68] Jean-François GLOWE : Mémoire de D.E.A., Université de Montréal, 2008.
- [69] C SILVA, AS DHOOT, DM RUSSELL, MA STEVENS, AC ARIAS, JD MACKENZIE, NC GREENHAM, RH FRIEND, S SETAYESH et K MULLEN : Efficient exciton dissociation via two-step photoexcitation in polymeric semiconductors. *PHYSICAL REVIEW B*, 64(12), SEP 15 2001.
- [70] C SILVA, DM RUSSELL, AS DHOOT, LM HERZ, C DANIEL, NC GREENHAM, AC ARIAS, S SETAYESH, K MULLEN et RH FRIEND : Exciton and polaron dynamics in a step-ladder polymeric semiconductor : the influence of interchain order. *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, 14(42):9803–9824, OCT 28 2002.
- [71] D HERTEL, YV ROMANOVSKII, B SCHWEITZER, U SCHERF et H BASSLER : The origin of the delayed emission in films of a ladder-type poly(para-phenylene). *SYNTHETIC METALS*, 116(1-3):139–143, JAN 15 2001.
- [72] John Glenn S. RAMON et Eric R. BITTNER : Excited state calculations on fluorene-based polymer blends : Effect of stacking orientation and solvation. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 126(18), MAY 14 2007.
- [73] P SREEARUNOTHAI, AC MORTEANI, I AVILOV, J CORNIL, D BELJONNE, RH FRIEND, RT PHILLIPS, C SILVA et LM HERZ : Influence of copolymer interface orientation on the optical emission of polymeric semiconductor heterojunctions. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 96(11), MAR 24 2006.

- [74] B SCHWEITZER, VI ARKHIPOV, U SCHERF et H BASSLER : Geminate pair recombination in a conjugated polymer. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 313(1-2):57–62, NOV 5 1999.
- [75] Mario N. BERBERAN-SANTOS et Bernard VALEUR : Luminescence decays with underlying distributions : General properties and analysis with mathematical functions. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 126(2):263–272, OCT 2007.
- [76] MN BERBERAN-SANTOS, P CHOPPINET, A FEDOROV, L JULLIEN et B VALEUR : Multichromophoric cyclodextrins. 6. investigation of excitation energy hopping by monte-carlo simulations and time-resolved fluorescence anisotropy. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 121(11):2526–2533, MAR 24 1999.
- [77] R METZLER, J KLAFTER, J JORTNER et M VOLK : Multiple time scales for dispersive kinetics in early events of peptide folding. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 293(5-6):477–484, SEP 4 1998.
- [78] MN BERBERAN-SANTOS : Analytical inversion of the laplace transform without contour integration : application to luminescence decay laws and other relaxation functions. *JOURNAL OF MATHEMATICAL CHEMISTRY*, 38(2):165–173, AUG 2005.
- [79] YV ROMANOVSKII, A GERHARD, B SCHWEITZER, U SCHERF, RI PERSONOV et H BASSLER : Phosphorescence of pi-conjugated oligomers and polymers. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 84(5):1027–1030, JAN 31 2000.
- [80] A HAYER, H BASSLER, B FALK et S SCHRADER : Delayed fluorescence and phosphorescence from polyphenylquinoxalines. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A*, 106(46):11045–11053, NOV 21 2002.
- [81] SM LEA : *Mathematics for Physicist*. David Harris, 2004.
- [82] Colin NADEAU-BROSSEAU : Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2009.

- [83] P. H. SHER, J. M. SMITH, P. A. DALGARNO, R. J. WARBURTON, X. CHEN, P. J. DOBSON, S. M. DANIELS, N. L. PICKETT et P. O'BRIEN : Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 92(10), MAR 10 2008.
- [84] M TACHIYA et K SEKI : Unified explanation of the fluorescence decay and blinking characteristics of semiconductor nanocrystals. *Applied Physics Letters*, page 081104, 2009.
- [85] AJ CAMPBELL, DDC BRADLEY et DG LIDZEY : Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 82(12):6326–6342, DEC 15 1997.
- [86] F STOLZENBURG et H BASSLER : Geminate pair recombination in polyvinylcarbazole. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 175:147–158, 1989.
- [87] A ASPECT et P GRANGIER : Optique quantique 2 : Lasers tome 2. <http://catalogue.polytechnique.fr/cours.php?id=3068>, 2004.
- [88] Ryosuke NAKAMURA, Norio HAMADA, Hideki ICHIDA, Fumio TOKUNAGA et Yasuo KANEMATSU : Double-gated spectral snapshots for biomolecular fluorescence. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 122(Sp. Iss. SI):297–300, JAN-APR 2007.



## Annexe I

### Expérience de photoluminescence résolue en temps par effet Kerr optique

#### I.1 Spectroscopie ultra-rapide

##### I.1.1 Survol des méthodes

Plusieurs méthodes permettent d'obtenir expérimentalement des informations sur la dynamique électronique dans des semi-conducteurs [44]. Les mesures de photoluminescence résolue en temps (PLRT) permettent de sonder directement les états excités de ces composés et leur temps de vie. Les méthodes électroniques, telles que le comptage de photon unique corrélé temporellement (TCSCP) ou les obturateurs électro-optiques, ont des résolutions temporelles de l'ordre de la nanoseconde et celle d'une caméra à balayage de fente est de l'ordre de la picoseconde. Des méthodes plus rapides sont souhaitables si l'on veut mesurer des temps de montée ou des phénomènes ultra-rapides. Des processus optiques non-linéaires sont l'élément central de ces méthodes où l'on utilise un obturateur optique. La somme de fréquence et l'effet Kerr sont les deux méthodes les plus utilisées.

Des informations complémentaires peuvent être obtenues, notamment par absorption transitoire, diffusion Raman, diffusion Raleigh et écho de photon. La seule de ces méthodes présentement fonctionnelle dans notre laboratoire est l'absorption transitoire. Cette expérience sonde les transitions optiques permises d'un état excité vers des états à plus haute énergie. C'est une mesure moins directe que la photoluminescence et elle nécessite une analyse plus minutieuse des résultats. Elle a l'avantage de pouvoir sonder des états non-émissifs, tels que les charges libres, qui ne pourraient pas être observées par PL.

##### I.1.2 Caméra à balayage de fente

Une caméra à balayage de fente est un détecteur multicanal à haute résolution temporelle. Certaines caméras peuvent avoir une résolution légèrement en dessous de la picose-

conde. La réponse spectrale de ces caméras est généralement limitée par la photocathode utilisée tandis que la réponse temporelle est limitée par l'électronique. Le principal avantage d'une telle caméra est qu'une seule mesure fournit une image en deux dimensions où un axe est le temps et l'autre est la longueur d'onde. Plusieurs vitesses de balayage permettent de choisir la plage temporelle allant de quelques centaines picosecondes à plusieurs nanosecondes.

Bien que ces appareils sont le fruit de plusieurs années de développement technologique et d'ingénierie, le principe sous-jacent à leur fonctionnement reste simple. La figure 3.4 présente un schéma de son fonctionnement. Après avoir traversé un spectromètre, la lumière est envoyée sur une photocathode. Un puissant champ électrique est ensuite appliqué sur les photoélectrons afin de les dévier dans une direction perpendiculaire à la dispersion chromatique du spectromètre. En variant temporellement le champ électrique appliqué, l'angle de déflexion des photoélectrons va varier en fonction de leur temps d'arrivée. C'est ainsi qu'est défini l'axe temps sur la caméra. La plaque de phosphore va ensuite émettre des photons où les électrons arrivent afin d'imager le spectre sur une CCD.

Certaines corrections doivent être appliquées au spectre pour corriger la déformation temporelle du signal induite par les pièces optiques et le réseau. L'image d'une impulsion femtoseconde de lumière blanche est généralement suffisante pour définir le délai induit en fonction de la longueur d'onde. Les corrections habituelles de bruit de fond (background), de réponse spectrale et de champs proche (flatfield) doivent aussi être appliquées.

### I.1.3 Somme de fréquence

La somme de fréquence (SF) est un phénomène optique non linéaire d'ordre deux où un photon est généré par la somme de deux photons, conservant l'énergie et l'impulsion des photons initiaux. Ce phénomène est surtout observable dans certains où le coefficient  $\chi^{(2)}$  est important. Les principaux milieux utilisés sont le BBO et le KDP. Puisque l'intensité du phénomène est proportionnelle au produit du champ électrique de chacun des faisceaux, une impulsion brève et intense augmente énormément l'efficacité

du mécanisme. Des références théoriques plus exhaustives sont détaillées dans la section ??.

Le phénomène de somme de fréquence peut être utilisé afin de bâtir un obturateur optique [54]. Pour ce faire, une impulsion *porte* est utilisée afin de générer brièvement la somme de fréquence. *A priori*, le montage expérimental est semblable à celui d'une expérience de PL traditionnelle. Les principales différences sont : les faisceaux laser sont des impulsions brèves, un trajet pour un faisceau *porte* est ajouté et la photoluminescence collectée est focalisée sur un cristal non linéaire au lieu du spectromètre. La figure I.1 présente le montage pour l'expérience par effet Kerr mais elle est très semblable à celle de somme de fréquence. En fait, les explications qui suivent peuvent être facilement adaptées à plusieurs montages de PLRT à porte optique (notamment la somme de fréquence et l'effet Kerr).

Lorsque l'impulsion *pompe* excite l'échantillon, l'évolution temporelle du spectre de photoluminescence devrait être la convolution de la forme temporelle de l'impulsion et de la réponse du système. Si la durée de l'impulsion est plus grande que le temps de vie du mécanisme de désexcitation du système, il sera impossible de le résoudre. Un exemple typique est une impulsion gaussienne  $f(t)$  et une réponse exponentielle décroissante  $g(t)$  telle que :

$$f(t) = A_1 e^{-(t)^2/2\sigma^2} \quad (\text{I.1})$$

$$g(t) = A_2 e^{-(t)/\tau_{PL}} \quad (\text{I.2})$$

$$h(t) = f(t) * g(t) \quad (\text{I.3})$$

$$(\text{I.4})$$

où  $f(t)$  est l'impulsion *pompe*,  $\sigma$  sa largeur à mi-hauteur,  $g(t)$  la réponse du système caractérisée par un temps de vie  $\tau_{PL}$  et  $h(t)$  le spectre correspondant à la lumière recueillie de l'échantillon et focalisée sur le cristal.

Cette lumière est ensuite acheminée au cristal où elle y est focalisée. Un autre trajet

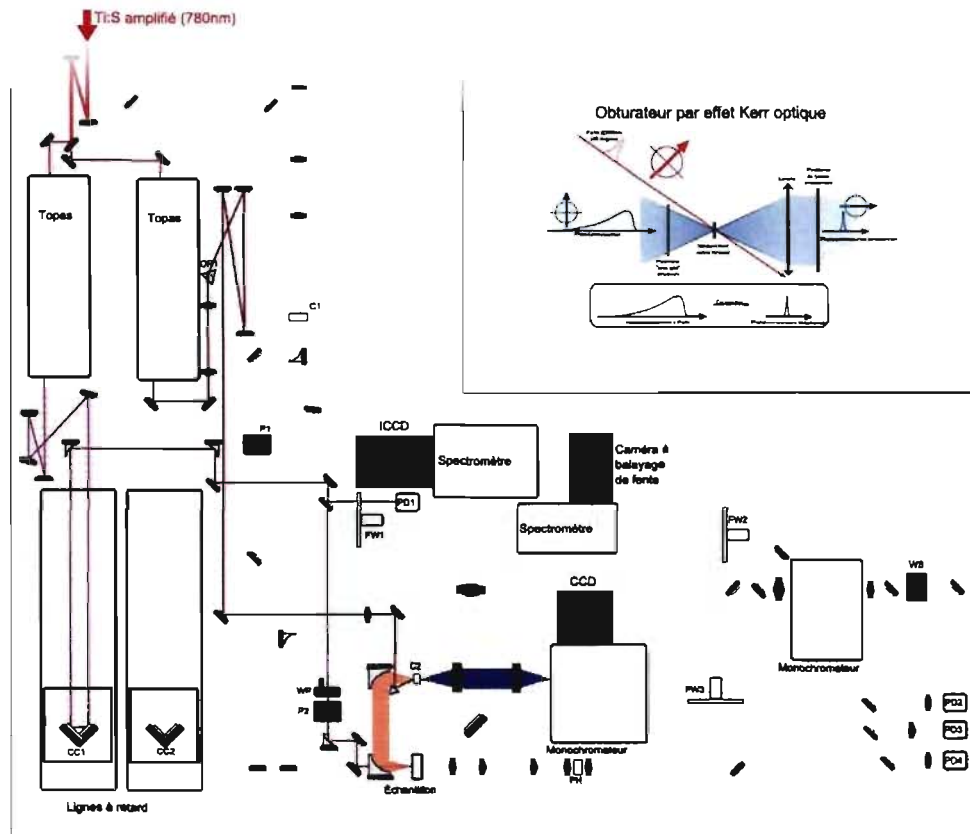


Figure I.1 – Schéma du laboratoire et trajet optique de l'expérience avec l'obturateur à effet Kerr optique.

achemine l'impulsion *porte*, dont la forme temporelle est très semblable à la *pompe*  $f(t)$ . Soit  $f_2(t)$  l'impulsion *porte* :

$$f_2(t, \Delta t) = A_3 e^{-(t-\Delta t)^2/2\sigma^2} \quad (\text{I.5})$$

Où  $\Delta t$  est le délai entre la *pompe* et la *porte*. Les deux faisceaux arrivent sur le cristal à un angle défini par les conditions d'accord de phase [87]. Ceci implique que l'angle du cristal doit être changé pour chaque longueur d'onde à mesurer. C'est pour cette raison que l'expérience est mono-canal, il est impossible de mesurer plusieurs longueurs d'onde simultanément.

Il est souhaitable que l'impulsion *porte* soit le plus intense possible, puisque l'intensité du faisceau résultant de la somme de fréquences dépend linéairement de l'intensité de la PL et de la *porte*. Une *porte* plus intense signifie un meilleur signal, moins de bruit et des acquisitions plus rapides. La linéarité de l'intensité du faisceau SF en fonction de l'intensité de la PL permet de faire un lien direct entre la lumière émise par l'échantillon et le signal mesuré sur la caméra. Cette supposition, sur laquelle toute l'expérience se base, est valide dans la limite où l'intensité de la *porte* ainsi que celle de la *pompe* reste constante et que rien ne change sur le montage ou l'échantillon (alignement du faisceau, dégradation de l'échantillon, brulure de pièces optiques, poussière, etc.).

Lorsque le faisceau *porte* arrive sur le cristal, il y a somme de fréquence avec la PL présente à cet instant. La lumière recueillie à  $\nu_{sf} = \nu_{PL} + \nu_{porte}$  correspond à la convolution  $h(t) * f_2(t, \Delta t)$ . La mesure de  $\nu_{sf}(\Delta t)$  pour plusieurs valeurs de  $\Delta t$  nous permet de reconstruire l'évolution temporelle, car  $\Delta t$  correspond à un temps après l'excitation du système [44].

Pour faire une telle mesure, la lumière récoltée après la somme de fréquences est envoyée dans le spectromètre. Afin de réduire le bruit parasite, une configuration non colinéaire peut être utilisée. Dans un tel montage, il y a un angle entre le faisceau PL et la *porte* afin que la somme de fréquences soit entre les deux faisceaux transmis puisqu'elle conserve l'impulsion. Les faisceaux non voulus sont bloqués et seule la diffusion associée aux imperfections du cristal et de sa surface va envoyer une faible fraction de lumière parasite vers le spectromètre.

La longueur d'onde voulue est facilement calculée et le spectromètre est placé afin que la caméra mesure l'intensité du faisceau SF. Le trajet optique des faisceaux entre le cristal et le détecteur peut être pensé sans considération pour la forme temporelle des impulsions puisque la mesure se fait en continu sur un grand nombre d'impulsions. La résolution temporelle est déterminée au cristal non linéaire lorsqu'il y a somme de fréquences.

La mesure obtenue est un point à une longueur d'onde fixe et un temps fixé par  $\Delta t$ . Pour reconstruire l'évolution temporelle du signal  $h_2(t)$ , on balaye le délai entre les impulsions :

$$h_2(t) = \int_{-\infty}^0 f_2(t - \Delta t) g(t) d\Delta t \quad (\text{I.6})$$

$$(\text{I.7})$$

Expérimentalement, il est possible de varier  $\Delta t$  [fs] et la mesure résultante devrait plutôt être appelée  $h_2(\Delta t)$ . Pour ce faire, il suffit de déplacer la ligne à délai d'une distance  $D(\Delta t)$  :

$$\begin{aligned} D(\Delta t) [m] &= \frac{1}{2} \Delta t [fs] c [m/s] \\ &= \frac{3}{2} 10^{-7} \Delta t [m] \end{aligned} \quad (\text{I.8})$$

Puisque la convolution commute, on écrit :

$$\begin{aligned} h_2(t) &= (f(t) * g(t)) * f_2(t) \\ &= (f(t) * f_2(t)) * g(t) \\ &= f'(t) * g(t) \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

Avec  $f'(t)$  l'autocorrélation de  $f(t)$ , simplifiant les étapes de déconvolution de la mesure expérimentale  $h_2(t)$  pour retrouver  $g(t)$  et faire une analyse physique des processus dynamiques.

Cette méthode est particulièrement intéressante pour effectuer des mesures en infrarouge puisque la somme de fréquence permet de prendre un signal qui n'est pas détectable par une caméra silicium ( $\lambda > 900 \text{ nm}$ ) et de détecter la somme de fréquences. Pour cette même raison, l'utilisation d'une *pompe* dans l'infrarouge réduit sensiblement le signal parasite. En comparaison avec plusieurs autres méthodes, le signal issu de la somme de fréquences est très fort et donc facile à détecter. En plaçant le cristal sur une

monture rotative robotisée, il est possible d'automatiser la prise de données pour toutes les longueurs d'onde voulues.

En contrepartie, malgré les possibilités d'automatisation, la mesure reste mono-canal et balayer un grand nombre de longueurs d'onde peut être très long. Il est donc difficile de mesurer des petites variations énergétiques du pic d'émission. De plus, pour des composés émettant à haute énergie dans le visible et l'ultraviolet, la somme des fréquences peut pousser la lumière résultante hors de la zone sensible de la caméra. Ceci est particulièrement problématique lorsque l'on travaille avec des polymères qui ont des bandes interdites assez importantes. Il faut aussi faire attention à ce que le spectre de photoluminescence ne chevauche pas la lumière issue de la somme de fréquences car le signal deviendrait difficile à détecter.

#### I.1.4 Somme de fréquence à large bande

Dans certaines conditions, il est possible d'avoir un quasi-accord de phase afin qu'il y ait somme de fréquences sur plus d'une longueur d'onde. Dans une telle mesure, l'énergie associée à la *porte* est ajoutée à chaque longueur d'onde et tout le spectre est déplacé à plus haute énergie. Ce procédé est bien moins efficace que la mesure mono-canal mais permet de combler plusieurs lacunes [49].

Expérimentalement, il est beaucoup plus difficile de détecter le signal et la mise sur pied de cette expérience est bien plus compliquée que son analogue monocanal. Une fois le signal détecté, un grand nombre de corrections additionnelles doivent être appliquées au signal afin de corriger des aberrations. Comme pour la streak, chaque longueur d'onde n'a pas le même délai puisque  $n(\lambda)$  n'est pas constant. En plus, le désaccord de phase étant différent pour chaque longueur d'onde, il affecte l'efficacité de la somme de fréquences de chacune de celles-ci différemment.

### I.1.5 OEKO : Obturateur par Effet Kerr Optique

L'effet Kerr est un phénomène optique non linéaire du 3<sup>e</sup> ordre où une impulsion intense induit de la biréfringence dans le milieu. Cette impulsion sera utilisée comme *porte* dans un montage où le cristal non-linéaire est placé entre une paire de polarisateurs croisés. La lumière recueillie dans un montage de PL traditionnel passe par l'OEKO avant d'être envoyée vers le spectromètre et le détecteur. Les signaux recueillis sont généralement très faibles, mais il n'y a pas de condition d'accord de phase, permettant l'acquisition à large bande par une caméra CCD.

L'OEKO se démarque puisqu'il permet une mesure ultra-rapide multi-canal sans changer la longueur d'onde des faisceaux étudiés. Ceci assure qu'il est possible d'étudier n'importe quelle transition optique dans la plage 300 nm–900 nm, contrairement à la somme de fréquences. Il est particulièrement intéressant pour les semi-conducteurs à grande bande interdite, notamment les organiques.

Prenons quelques instants pour penser au fonctionnement de l'OEKE avant d'élaborer sur les détails de son implantation. La PL arrive sur un cristal placé entre une paire de polariseurs croisés. Le premier polariseur donne une polarisation linéaire à la PL incidente tandis que le second bloque complètement la lumière transmise. Le cristal non-linéaire ne joue aucun rôle tant qu'il n'y a pas d'impulsion *porte*. Lorsque le faisceau *porte* arrive dans le cristal, il induit un peu de biréfringence par effet Kerr, tournant légèrement la polarisation de la PL. Une petite partie de la lumière sera transmise par le second polariseur puisqu'ils ne seront plus parfaitement perpendiculaires.

La principale faiblesse de l'OEKO est au niveau du bruit parasite induit par les longs temps de vie. Il est difficile de mesurer des spectres dont le temps de vie dépasse la nanoseconde puisque l'intensité est trop faible pendant les premières picosecondes et que toute la lumière émise contribue au bruit de fond sans nécessairement contribuer au signal. Pour comprendre cela, il suffit de regarder d'où provient le bruit. Les deux polarisateurs croisés ne sont pas parfaits et cela a pour effet qu'une petite fraction de



la lumière totale traverse en permanence. Puisque la mesure est effectuée en continu pendant des temps d'acquisition assez longs, un signal le fond directement proportionnel au temps d'acquisition et à l'intensité totale de la PL est mesurée. Ceci se superpose à la contribution du signal dont la polarisation a été légèrement tournée par la *porte* dans le milieu Kerr.

Pour mathématiser un peu la chose, supposons une décroissance exponentielle  $f(t) = Ae^{-t/\tau}$  et une *porte* carrée de durée  $\Delta$  à un instant  $t_0$  après la pompe, le rapport signal sur bruit va comme :

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &\propto \frac{\int_{t_0+\Delta}^{t_0} f(t) dt}{\int_{-\infty}^0 f(t) dt} \\ &\propto \frac{\tau \left( e^{-t_0/\tau} - e^{-(t_0+\Delta)/\tau} \right)}{\tau} \\ &= e^{-t_0/\tau} \left( 1 - e^{-\Delta/\tau} \right) \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Sachant que  $\Delta \approx 100 \text{ fs}$ , que  $t_0$  se situe généralement dans les picosecondes et  $\tau$  dans les nanosecondes, on peut supposer  $\tau \gg t_0, \Delta$  et utiliser le développement de Taylor  $e^x \approx 1 + x$  pour obtenir :

$$\begin{aligned} e^{-t_0/\tau} \left( 1 - e^{-\Delta/\tau} \right) &\approx \left( 1 - \frac{t_0}{\tau} \right) \left( 1 - \left( 1 - \frac{\Delta}{\tau} \right) \right) \\ &\approx \frac{\Delta}{\tau} \left( 1 + \frac{t_0}{\tau} \right) \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

Évidemment, la forme de l'impulsion est plutôt gaussienne et la décroissance est une fonction décroissante monotone quelconque cependant, l'analyse qualitative de cette équation reste valide. Elle montre clairement que plus la *porte* est brève et plus le temps de vie est long, plus le rapport S/N sera faible. Sachant que  $\Delta$  ne change pas vraiment, le ratio S/N est complètement dominé par  $\tau$ . Il est possible d'atténuer le problème en utilisant un second obturateur devant la caméra [88]. En supposant que l'obturateur est

ouvert de 0 à  $t_1$  L'équation devient

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{N} &\propto \frac{\int_{t_0+\Delta}^{t_0} f(t) dt}{\int_{t_1}^0 f(t) dt} \\
 &\propto \frac{e^{-t_0/\tau} - e^{-(t_0+\Delta)/\tau}}{\tau} \frac{\tau}{e^0 - e^{-t_1/\tau}} \\
 &= e^{-t_0/\tau} \frac{1 - e^{-\Delta/\tau}}{1 - e^{-t_1/\tau}} \tag{I.12}
 \end{aligned}$$

Dans la limite où  $\tau \gg t_0, t_1, \Delta$ , le développement de Taylor  $e^x \approx 1 + x$  donne :

$$\begin{aligned}
 e^{-t_0/\tau} \frac{1 - e^{-\Delta/\tau}}{1 - e^{-t_1/\tau}} &\approx \left(1 - \frac{t_0}{\tau}\right) \frac{1 - (1 - \Delta/\tau)}{1 - (1 - t_1/\tau)} \\
 &\approx \frac{\Delta}{t_1} \left(1 + \frac{t_0}{\tau}\right) \tag{I.13}
 \end{aligned}$$

Pour un grand  $\tau$ , le second obturateur remplace la contribution initiale en  $\tau^{-1}$  par  $t_1^{-1}$  et la dépendance de S/N en fonction de  $\tau$  passe de  $\tau^{-1} (1 + \tau^{-1})$  à  $(1 + \tau^{-1})$ . La contribution de  $\tau$  n'est plus qu'un petit terme de correction et il est possible de mesurer des longs temps de vie dans cette configuration. Toutefois, la condition  $\tau \gg t_1$  n'est pas systématiquement valide puisque les obturateurs électro-optiques disponibles ont généralement un temps de réponse autour de la nanoseconde. Ce problème peut être contourné en utilisant une caméra à balayage de fente où on utilise la résolution temporelle de la caméra comme obturateur, réduisant  $t_1$  à l'ordre de la picoseconde.

#### I.1.6 Choix final : OEKO

Puisqu'il a été impossible d'avoir un signal reproductible par somme de fréquence à large bande et que le signal obtenu par obturateur à effet Kerr était facilement détectable, le choix de la méthode à utiliser a été assez facile. En partant des quelques essais préliminaires sur l'OEKO, il a été possible d'optimiser rapidement le montage expérimental et d'élaborer un logiciel pour automatiser l'expérience.

## I.2 Design de l'expérience

Cette section se veut un guide général pour la planification d'une expérience de PLRT avec un OEKE. Le montage sera présenté comme une série de boîtes noires liées entre elles, en présentant les propriétés requises ou suggérées pour chaque boîte sans proposer un modèle spécifique d'appareil pour faire la tâche.

### I.2.1 Chemin optique et composantes

Pour faire une expérience femtoseconde avec un obturateur optique, la durée des impulsions laser est une propriété critique qui déterminera la résolution temporelle de l'expérience. La résolution finale sera dictée par la durée initiale des impulsions et la dispersion des pièces optiques qui vont étirer ces impulsions. Il est donc impératif de minimiser cette dispersion, notamment en utilisant des pièces optiques réfléchives, entre la sortie du laser et l'OEKE. À partir de l'OEKE, la dispersion n'affecte plus la résolution temporelle et des lentilles achromates peuvent être utilisées afin de maximiser la qualité du signal.

La figure I.1 présente un schéma de l'expérience. La sortie laser doit être divisée en deux faisceaux, le premier va exciter l'échantillon et se nomme la *pompe* tandis que l'autre va induire de la biréfringence dans le milieu Kerr et se nomme la *porte*. Il est souhaitable, mais non nécessaire, de pouvoir ajuster la longueur d'onde des faisceaux individuellement. Ceci peut se faire en plaçant un amplificateur optique paramétrique (OPA) sur chaque trajet. Pour la *pompe*, cela permet de choisir la longueur d'onde d'excitation afin de choisir la transition optique à sonder tandis que pour la *porte*, cela permet d'utiliser une longueur d'onde non détectable par la caméra.

Après avoir traversé l'OPA, le trajet de la *pompe* se dirige vers une ligne à délai. On choisit ce trajet puisque sa position sur le cristal est moins critique que celle de la *porte*. Elle peut donc mieux supporter les petits désalignements associés au déplacement de la ligne à délais. Une mauvaise superposition de la PL et de la *porte* a des effets drastiques sur l'efficacité du dispositif, bien plus grands que les effets d'un léger déplacement du point focal de la *pompe* sur l'échantillon puisque ce dernier a généralement un diamètre

plus grand que la profondeur de champ de l'optique récoltant la PL.

En chemin, il peut être souhaitable de faire un télescope pour modifier le diamètre du faisceau, notamment pour éviter d'endommager des pièces optiques ou pour modifier les dimensions du point focal à l'échantillon. Une paire de miroirs paraboliques peuvent aussi être utilisés pour focaliser le faisceau dans un iris et ainsi enlever les composantes qui ne sont pas parfaitement parallèles.

La pompe est finalement focalisée sur l'échantillon et sa PL est, idéalement, recueillie par des optiques ayant le plus grand angle solide possible puisque cela maximise le signal. La PL peut ensuite être envoyée vers l'OEKE.

Le faisceau *porte* doit aussi arriver à l'OEKE afin de faire fonctionner ce dernier. Il y a peu de contraintes sur le trajet autre que de maintenir, autant que possible, la durée temporelle de l'impulsion. Si le montage le permet, changer la longueur d'onde de la sonde pour quelque chose hors de la réponse spectrale de la caméra permet d'éviter tout le bruit associé à la diffusion de la *porte* sur le cristal non linéaire.

Une fois les deux faisceaux arrivés, il faut s'assurer qu'ils aient la polarisation adéquate. Pour maximiser le changement d'angle de la polarisation de la PL, les faisceaux *porte* et *pompe* doivent être polarisés linéairement et il doit y avoir un angle de  $45^\circ$  entre eux. Une lame demi-onde mince est préférable pour tourner la polarisation de la *porte*. L'axe C du réseau cristallin du cristal non-linéaire doit être ajusté en conséquence.

Le premier polariseur placé après avoir récolté la PL mais avant son arrivée sur le cristal devrait être le plus mince possible afin de minimiser la dispersion. Le rapport d'extinction de ce polariseur va généralement être plus faible puisqu'il doit être mince. Il ne doit toutefois pas être trop faible puisqu'il va limiter la sensibilité de l'OEKE en laissant une portion de la lumière traverser le second polariseur, induisant un signal de fond. Par ailleurs, le second polariseur devrait plutôt avoir le plus haut rapport d'extinction possible puisque la dispersion n'est plus importante après le cristal.

La PL focalisée doit par la suite être recueillie et focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre. Les polariseurs sont généralement très sensibles à l'angle du faisceau incident, c'est pour cette raison que le second polariseur est généralement placé après la lentille afin d'avoir un faisceau parallèle. Des lentilles achromatiques peuvent être utili-

sées pour acheminer la PL du cristal au spectromètre.

Il y a un grand nombre de possibilités de spectromètre et de détecteur permettant de réaliser l'expérience. La première qualité recherchée est une très haute sensibilité puisque le signal est très faible. Trois possibilités s'offrent : une caméra CCD intensifiée (ICCD), une caméra à balayage de fente ou une caméra avec une très haute efficacité quantique externe (EQE). Un laser ayant un très haut taux de répétition est souhaitable pour ces expériences puisque les signaux sont très faibles. Si les signaux à mesurer ont des temps de vie de l'ordre de la nanoseconde et plus, il est souhaitable d'utiliser un obturateur électro-optique rapide afin de réduire le signal de fond. Une analyse des avantages de l'utilisation d'un obturateur double est présentée dans la sous-section I.1.5.

## I.2.2 Facteurs de corrections

Le signal mesuré à la fin de l'expérience contient un grand nombre de modifications issues de sources variées. Il est important de trouver et comprendre ces sources afin de proposer des solutions permettant de minimiser leur effet. Bien qu'il est souhaitable d'utiliser tous les facteurs de correction de la présente section, des contraintes expérimentales viennent souvent limiter leur application. La principale contrainte est associée au détecteur puisque la faible intensité du signal impose un long temps d'acquisition. Plusieurs des facteurs de correction sont basés sur une mesure instantanée de chaque impulsion. Un traitement statistique permet toutefois un compromis raisonnable. Chaque facteur de correction aura donc sa version idéale et sa version statistique, lorsqu'applicable.

Certains facteurs de correction sont universels en spectroscopie

$$S_{Reel} = (S_{Mesure} - S_{bg}) * R_{ff}(\text{Pixel ID}) * R_{sp}(\lambda) \quad (\text{I.14})$$

Où  $S_{Mesure}$  est le signal mesuré par le détecteur et les autres termes sont :

**Signal de fond ( $S_{bg}$ ) :** Le signal de fond (*Background*) est un facteur de correction additif qui mesure les signaux parasites ambiants. Cette mesure est effectuée en bloquant

la *pompe* avant son arrivée à l'échantillon et en prenant une mesure identique à la vraie mesure. La différence  $S_{Mesure} - S_{bg}$  donne le signal auquel on peut ensuite appliquer toutes les autres corrections. Cette correction est appliquée en premier parce que les facteurs multiplicatifs s'appliquent de façon identique à  $S_{Mesure}$  et  $S_{bg}$ .

**Flatfield ( $R_{ff}(\text{Pixel ID})$ ) :** Chaque pixel de la caméra n'a pas exactement la même sensibilité et cela se répercute sur le spectre mesuré. Ce facteur de correction est multiplicatif et il s'applique directement au pixel, indépendamment de la longueur d'onde mesurée. Cette correction est calculée en envoyant une lumière uniforme, généralement une lumière blanche diffuse, sur toute la surface du détecteur.

**Réponse Spectrale ( $R_{sp}(\lambda)$ ) :** La réponse spectrale du système est un facteur de correction multiplicatif qui corrige le spectre pour tenir compte de l'efficacité en fonction de la longueur d'onde de l'ensemble du parcours optique. L'utilisation de miroirs ayant une réponse spectrale le plus homogène possible et de lentilles achromatiques permet de réduire le phénomène, mais ultimement, cette correction est toujours significative puisque les détecteurs ont une réponse inhomogène.

Une façon standard d'effectuer cette correction est de caractériser le système dans son ensemble en plaçant une source bien connue à la place de l'échantillon. Un corps noir (ou gris), tel qu'une lampe au tungstène, est généralement un très bon choix. Il faut choisir une lampe continue et éviter les raies discrètes puisqu'on veut déterminer une fonction  $R_{sp}(\lambda)$  et si le signal n'est pas lisse, les incertitudes expérimentales peuvent induire des faux signaux autour des variations abruptes.

**Effet Kerr :** Un peu comme la réponse spectrale, l'efficacité de l'effet Kerr n'est pas homogène pour chaque longueur d'onde. Cette caractérisation se fait comme la réponse spectrale, mais on s'intéresse à la différence  $pompe_{on} - pompe_{off}$ .

**Délais non-uniformes :** La dispersion dans les milieux traversés par le faisceau, notamment le milieu Kerr, peut induire un délai non-uniforme (*tilt, chirp*) dans l'impulsion.

Deux phénomènes peuvent induire de tel délai dans l'impulsion : la variation d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde va déformer la PL qui traverse le milieu Kerr et l'angle d'entrée de la *porte* dans le milieu Kerr. La conséquence principale du premier phénomène est de changer le temps initial pour y inclure une dépendance en fonction de la longueur d'onde :  $T_0 \rightarrow T_0(\lambda)$ . Il est très difficile d'enlever complètement ce phénomène et une caractérisation est nécessaire afin d'appliquer une correction après la mesure. Sa contribution peut toutefois être réduite en utilisant un milieu Kerr mince. La conséquence du second phénomène est de réduire la résolution temporelle de l'OEKE puisque toutes les parties de l'impulsion n'arrivent pas en même temps. Cet effet ne peut pas être corrigé *a posteriori*, mais peut être minimisé en réduisant l'angle entre les faisceaux *pompe* et *porte*. Il est aussi possible de corriger partiellement cet effet si un prisme induit un délai inverse avant que l'impulsion atteigne le milieu kerr.

**Normalisation en intensité :** Cette correction tente de tenir compte des fluctuations d'intensité du laser. La première étape est de comprendre la dépendance en puissance de la PL en fonction de la *pompe*  $I_{pl}(I_{pompe})$  et la dépendance en puissance de l'effet Kerr  $I_{Kerr}(I_{pl}, I_{porte})$ . Ultimement, si on connaît bien ces dépendances, une mesure de l'intensité à la sortie du laser est suffisante, mais s'il y a des OPA sur le trajet optique, il est préférable d'effectuer la mesure après. Une paire de photodiodes placées sur la *pompe* avant l'échantillon et sur la *porte* avant l'OEKE devraient suffire. Les mesures de PL se font généralement en régime linéaire, c'est à dire  $I_{pl}(I_{pompe}) \propto I_{pompe}$ , d'où :

$$S_{mesure} \propto \sum I_{pl}(I_{pompe}) \propto \sum I_{pompe} \quad (\text{I.15})$$

Nous permettant donc de mesurer l'intensité individuelle de chaque impulsion, de les sommer et d'obtenir un facteur de normalisation pour une mesure incluant plusieurs impulsions.

**Critère de rejet :** Un critère de rejet permet d'éliminer les mesures issues d'impulsions trop différentes de l'impulsion moyenne. Ce critère est utile lorsque la mesure inclut peu d'impulsion, idéalement lorsque chaque impulsion est mesurée individuellement, et consiste à ne pas tenir compte des mesures effectuées lorsque l'intensité de la pompe est supérieure à un certain nombre d'écart types de la moyenne de l'échantillonnage. Dans le cas de mesures s'étalant sur un grand nombre d'impulsions, ce critère n'est généralement pas utilisé.

### I.2.3 Résumé

En résumé, les expériences de PLRT par effet Kerr ont des signaux très faibles, en particulier pour les échantillons émettant sur des longs temps de vie. De plus, le choix de chaque composante optique doit se faire en tentant de minimiser la dispersion temporelle si on veut conserver une bonne résolution. Ce choix est particulièrement déchirant pour le polariseur situé entre l'échantillon et le cristal puisqu'il est impossible d'avoir un polariseur à la fois mince et très efficace. Une fois le montage fonctionnel, une multitude d'éléments parasites viennent modifier le signal mesuré. Afin d'en tenir compte, il existe un grand nombre de facteurs de corrections qui peuvent être appliqués aux mesures. Cependant, malgré toutes ces optimisations, il est pratiquement impossible de mesurer des signaux dont le temps de vie est de la nanoseconde ou plus avec de tels systèmes.