

Université de Montréal

**Anisotropie de la photoluminescence dans des nanostructures organiques chirales
autoassemblées**

par
Benoit Gosselin

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

Août, 2009

© Benoit Gosselin, 2009.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Anisotropie de la photoluminescence dans des nanostructures organiques chirales
autoassemblées**

présenté par:

Benoit Gosselin

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Luc Stafford,	président-rapporteur
Richard Leonelli,	directeur de recherche
Carlos Silva,	codirecteur
Sjoerd Roorda,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Nous investiguons dans ce travail la dynamique des excitons dans une couche mince d'agrégats H autoassemblés hélicoïdaux de molécules de sexithiophène. Le couplage intermoléculaire ($J=100$ meV) place ce matériau dans la catégorie des semi-conducteurs à couplage de type intermédiaire. Le désordre énergétique et la forte interaction électrons-phonons causent une forte localisation des excitons. Les espèces initiales se ramifient en deux états distincts : un état d'excitons autopiégés (rendement de 95 %) et un état à transfert de charge (rendement de 5%). À température de la pièce (293K), les processus de sauts intermoléculaires sont activés et l'anisotropie de la fluorescence décroît rapidement à zéro en 5 ns.

À basse température (14K), les processus de sauts sont gelés. Pour caractériser la dynamique de diffusion des espèces, une expérience d'anisotropie de fluorescence a été effectuée. Celle-ci consiste à mesurer la différence entre la photoluminescence polarisée parallèlement au laser excitateur et celle polarisée perpendiculairement, en fonction du temps. Cette mesure nous donne de l'information sur la dépolarisation des excitons, qui est directement reliée à leur diffusion dans la structure supramoléculaire.

On mesure une anisotropie de 0,1 après 20 ns qui perdure jusqu'à 50ns. Les états à transfert de charge causent une remontée de l'anisotropie vers une valeur de 0,15 sur une plage temporelle allant de 50 ns jusqu'à 210 ns (période entre les impulsions laser). Ces résultats démontrent que la localisation des porteurs est très grande à 14K, et qu'elle est supérieure pour les espèces à transfert de charge. Un modèle numérique simple d'équations différentielles à temps de vie radiatif et de dépolarisation constants permet de reproduire les données expérimentales. Ce modèle a toutefois ses limitations, notamment en ce qui a trait aux mécanismes de dépolarisation des excitons.

Mots clés: semi-conducteur organique, agrégat H, moment dipolaire, exciton autopiégés, exciton à transfert de charge.

ABSTRACT

In this work, we investigate exciton dynamics in a thin film of sexithiophene molecules in self-assembled chiral H-aggregate supramolecular stacks. The intermolecular coupling energy $J=100$ meV places those molecules in the intermediate coupling regime. The energetic disorder and the strong phonon-electron interactions leads to high localization of the photoexcitations. The initial photoexcited species branches into two distinct states : self-trapped exciton (95% yield) and charge-transfer excitons (5% yield). At room temperature (293K), the intermolecular hopping processes are thermally activated and the fluorescence anisotropy goes to zero within 5 ns.

At low temperature (14K), hopping processes are frozen. To characterize exciton diffusion mechanisms, a fluorescence anisotropy experiment has been done. This measurement consists of monitoring the difference between the parallel and perpendicular components of the photoluminescence (with respect to the laser beam), as a function of time. The fluorescence anisotropy gives us information about the depolarization of the excitons, which is directly connected with their diffusion within the supramolecular stack.

We measure an anisotropy of 0,1 after 20 ns which stays constant for 50 ns. Charge-transfer states induce a rise of the anisotropy up to 0,15 between 50 ns and 210 ns (the period between adjacent laser pulses). Those measurements shows that exciton localization is very strong at 14K and higher for the charge-transfer states than the self-trapped ones. A simple mathematical model based on the resolution of a system of differential equations with constants radiative and depolarization lifetimes can reproduce the experimental data. This model has some limitations, especially for the description of the depolarization mechanisms of the self-trapped excitons.

Keywords : organic semiconductor, H-aggregate, transition dipole moment, self-trapped exciton, charge-transfer excitons.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SIGLES	xvii
DÉDICACE	xviii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : PRINCIPES THÉORIQUES	3
1.1 Matériaux semi-conducteurs	3
1.2 Théorie des bandes	4
1.3 Hamiltonien dipolaire électrique	6
1.4 Excitons	8
1.4.1 Approximation de la masse effective	8
1.4.2 Relation de dispersion de l'exciton	10
1.4.3 Excitons de Wannier-Mott et de Frenkel	11
1.4.4 Excitons autopiégés	12
1.4.5 Excitons liés	12
1.4.6 Exciton à transfert de charges	13
1.5 Semi-conducteurs organiques	13
1.5.1 Propriétés physiques des semi-conducteurs organiques	14
1.5.2 Principe de Franck-Condon	15

1.6	Orbitales moléculaires	17
1.6.1	Molécule de H ₂	17
1.6.2	Orbitales σ et π	19
1.6.3	HOMO et LUMO	22
1.7	Agrégats moléculaires	22
1.7.1	Agrégats H et J	22
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES		25
2.1	Appareils instrumentaux	25
2.1.1	Sources d'excitation	25
2.1.2	Système de détection	30
2.2	Expériences	37
2.2.1	Photoluminescence (PL)	37
2.2.2	Photoluminescence résolue en temps (PLRT)	38
2.2.3	Anisotropie de fluorescence	44
CHAPITRE 3 : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU SEXITHIOPHÈNE		52
3.1	Architecture de la molécule	52
3.2	Couplage intermoléculaire	53
3.3	Photoluminescence du sexithiophène	54
3.4	Dynamique de la photoluminescence	56
3.5	Résumé	59
CHAPITRE 4 : ANISOTROPIE DE FLUORESCENCE DU SEXITHIOPHÈNE		61
4.1	Paramètres expérimentaux	62
4.2	Mesures de photoluminescence de l'échantillon de sexithiophène	63
4.2.1	Observation de la réplique vibronique à plus basse énergie	65
4.3	Dynamique temporelle de la photoluminescence	66
4.3.1	Variations de la réponse instrumentale	67
4.3.2	Évolution de la PLRT selon la température	69

4.3.3	Dynamique des excitons à basse température	71
4.4	Modèle numérique	77
4.4.1	Présentation du modèle	77
4.4.2	Comparaison avec l'expérience	78
	CONCLUSION	84
	BIBLIOGRAPHIE	87

LISTE DES TABLEAUX

1.I	Masses effectives des porteurs de charge dans plusieurs semi-conducteurs en unité de la masse de l'électron. Les trous lourds et trous légers font référence à deux bandes de valence distinctes.	9
1.II	Mobilité des porteurs de charge dans le germanium et dans l'anthracène.	14
2.I	Spécifications du laser Verdi-V10. Tableau fourni par Coherent.	25
2.II	Spécifications du laser MIRA 900-P. Tableau fourni par Coherent.	29
2.III	Réseaux du spectromètre Trivista de Princeton Instrument. Tr/mm est le nombre de traits par millimètres, Blaze est la longueur d'onde de miroitement du réseau. HNIR représente un réseau holographique efficace dans le proche infrarouge.	31

LISTE DES FIGURES

1.1	a) Structure de bandes du Silicium calculée par une méthode numérique de pseudopotentiel. Les courbes continues et pointillées représentent deux modèles différents. b) Première zone de Brillouin du silicium, indiquant les points de haute symétrie.	4
1.2	a) Représentation de l'exciton dans le modèle à deux corps. Le trou est formé dans la bande de valence et l'exciton se situe dans la bande de conduction. b) Modèle hydrogénoïde de l'exciton. Les niveaux d'énergie de l'exciton sont tracés en fonction du vecteur d'onde total \mathbf{K}	10
1.3	Modèle théorique du spectre d'absorption d'un milieu semi-conducteur incluant les effets excitoniques. La courbe en traits pointillés représente le modèle sans excitons. On observe une forte absorption sous le gap aux niveaux discrets (n_B) de l'exciton.	11
1.4	Schématisation des types d'excitons présentés dans le texte. À gauche, l'exciton de Frenkel localisé sur une molécule. Au centre, l'exciton de Wannier-Mott délocalisé au sein d'un réseau et à droite, l'exciton à transfert de charge.	14
1.5	Représentation du principe de Franck-Condon. L'état électronique fondamental est dénoté E_0 et l'état excité E_1 . Pour chaque état électronique, on observe les sous-niveaux vibroniques. Lors de l'absorption d'un photon (flèche bleue) l'électron passe du sous-niveau vibronique fondamental de E_0 vers un état vibronique quelconque de E_1 . Lors de la photoluminescence (flèche verte) l'électron passe du sous-niveau vibronique fondamental de E_1 vers un sous-niveau vibronique quelconque de E_0 . Image produite par Mark M. Somoza.	16
1.6	Schématisation des courbes de niveaux des fonctions d'onde des atomes d'hydrogène seuls (Ψ_1 et Ψ_2) de l'orbitale liante (Ψ_{liant}) et de l'orbitale antiliante ($\Psi_{antiliant}$) dans un plan passant par les 2 protons. Chaque ligne représente une surface où la fonction d'onde est constante.	19

1.7	Représentation schématique du couplage des orbitales atomiques qui donnent naissance aux orbitales moléculaires. Le couplage entre les orbitales atomiques $1s$ et $2p_x$ donne les orbitales moléculaires σ tandis que le couplage entre les orbitales atomiques $2p_y$ et $2p_z$ donne les orbitales moléculaires π	20
1.8	Schématisme des orbitales moléculaires. À gauche, les orbitales $1s$ et $2p$ des atomes seuls. À droite, l'orbitale moléculaire résultant du couplage entre les deux états de gauche.	21
1.9	Illustration des agrégats J et H. Un empilement face à face correspond à un agrégat H (à gauche) un empilement tête à queue correspond à un agrégat J (à droite) et au centre le monomère seul. M1 et M2 représentent les moments dipolaires de transition et les rectangles rouges schématisent les monomères.	23
1.10	Spectre d'absorption de molécules de TDBC formant des agrégats J dans l'eau (voir le texte pour la formule chimique). La ligne pointillée montre le cas d'une très faible concentration ($\ll 10^{-6}M$) où la dynamique est celle des monomères non couplés. En trait continu, il s'agit d'une concentration de $5 \times 10^{-5}M$ où on observe le décalage vers le rouge de l'absorption et le rétrécissement de la bande causés par la formation de l'agrégat.	24
2.1	Trajet optique du laser Verdi-V10 de la compagnie Coherent.	26
2.2	Trajet optique du laser MIRA 900-P de la compagnie Coherent. Les principaux éléments optiques sont les miroirs M, les lentilles L, le filtre biréfringent BRF, l'interféromètre de Gires-Tournoi GTI et la fente de sortie SLIT. Figure fournie par Coherent	27
2.3	Puissance de sortie du laser MIRA 900-P pour différentes longueurs d'onde. La courbe en trait continue correspond à un pompage de 10W. Figure fournie par Coherent	28

2.4	Efficacité des réseaux du trivista à 600 Tr/mm et à 1200 Tr/mm pour différentes valeurs de miroitements. Tableau fourni par Princeton Instrument.	32
2.5	Vue de haut d'un étage du trivista. Des miroirs motorisés permettent de choisir deux configurations d'entrée et de sortie. Au centre, une tourelle permet de contenir trois réseaux différents. La ligne rouge représente le trajet optique. Image fournie par Princeton Instrument.	33
2.6	a) Vue transversale d'un tube photomultiplicateur. Un photon incident crée un électron par effet photoélectrique qui est ensuite multiplié exponentiellement par une série de dynodes. b) Sensibilité de la photocathode et efficacité quantique du tube photomultiplicateur R943-02 de Hamamatsu selon la longueur d'onde incidente. c) Bruit thermique (en comptes par seconde) du PMT selon la température d'opération. Graphiques fournis par Hamamatsu.	34
2.7	Sensibilité relative du système de détection basé sur le trivista et le PMT. Cette courbe a été obtenue par Colin-Nadeau Brosseau.	35
2.8	Schéma du montage utilisé lors du projet. Les différents appareils sont identifiés sur la figure. Les miroirs simples sont représentés par des M et les miroirs basculant par MB. La ligne rouge continue représente la voie optique utilisée lors de l'expérience. Les lignes en pointillés représentent les trajets optiques alternatifs.	36
2.9	Exemple de spectre de photoluminescence pouvant être obtenu avec le système décrit à la section précédente (laser mira à 800nm, spectromètre trivista en mode additif double, détecteur PMT, échantillon refroidi à 14K par cryogénie à cycle fermé). La figure du haut est un spectre de photoluminescence pour un échantillon de GaAsN avec une concentration de 0,2% d'azote et celle du bas pour 0,4%. Les émissions (a) sont associées à des recombinaisons (e,C) et les pics (b),(c) à des émissions excitoniques reliées à des agrégats d'azote.	38

2.10	Principe de fonctionnement de l'expérience de TCSPC. Entre chaque impulsion laser, la probabilité de mesurer un photon est faible et directement proportionnelle à l'aire sous la courbe de la figure du haut qui représente la photoluminescence en fonction du temps. Chaque photon reçu est ensuite compilé dans un histogramme qui retrace son temps de transit entre le moment où l'excitation est arrivée et le temps où il a été détecté.	40
2.11	Réponse instrumentale du système de TCSPC pour une plage de 200ns obtenue en mesurant la PLRT de la diffusion du laser à 395nm. La largeur à mi-hauteur correspond à la résolution de l'expérience et vaut environ 500ps.	43
2.12	Exemple de courbe de PLRT en TCSPC obtenue par le système décrit dans le présent chapitre. L'échantillon est du GaAsN (concentration de 0,2% d'azote) excité à 800nm et maintenu à 14K. L'axe vertical correspond à l'intensité de la PL en unités arbitraires. Chaque couleur représente une longueur d'onde de détection différente. Voir la figure 2.9 pour le détail des émissions.	45
2.13	Circuit de traitement du signal pour le comptage de photons corrélés. Image produite par Colin-Nadeau Brosseau.	46
2.14	Schématisme de ce qui se passe lorsqu'on excite des molécules avec de la lumière polarisée. Après rotation, la mémoire de polarisation du laser incident est complètement perdue.	46
2.15	Représentation d'une molécule linéaire dans un système de coordonnées. Les projections du moment dipolaire de transition sont en pointillés sur les axes principaux.	48
2.16	Montage de l'expérience de l'anisotropie. Se référer aux figures 2.8 et 2.13 pour voir l'ensemble des appareils et la section de TCSPC. La ligne rouge représente le trajet optique.	51

- 3.1 Structure chimique d'une molécule de sexithiophène. L'élément central est un groupement de 6 anneaux de thiophène. Pour rendre la molécule soluble, des chaînes d'oligo(oxyde d'éthylène) sont rajoutées aux extrémités. 52
- 3.2 Résultat d'une simulation de dynamique moléculaire montrant la structure d'un agrégat de sexithiophène possédant une structure chirale. Image fournie par David Beljonne. 53
- 3.3 Spectre de photoluminescence d'un film de sexithiophène intégré temporellement sur 40ms. L'énergie d'excitation est à 2,64 eV (470nm). La courbe pleine est à 12K et en pointillé à 298K. Les transitions vibroniques sont identifiées. Mesure effectuée par Sophia Hayes. 55
- 3.4 Photoluminescence résolue en temps et spectralement intégrée pour un film de sexithiophène à 8K. Les cercles noirs représentent les données expérimentales et la courbe en pointillés un modèle d'exponentielle étirée donné par l'équation 4.2 avec $\beta=0.5$ et $\tau=300\text{ns}$. On voit aussi en bas à gauche la molécule de sexithiophène ($n=6$) et une schématisation de l'agrégat supramoléculaire hélicoïdal. L'excitation est à 2,64eV (470nm). Mesure effectuée par Jean-François Glowe 57
- 3.5 Photoluminescence intégrée en temps (haut) et retardée (600ns après l'excitation) pour le sexithiophène à 8K. Figure réalisée par Jean-François Glowe. 58
- 3.6 Schématisation des mécanismes de photogénération d'excitons dans le sexithiophène. Excitation verticale d'une paire électron-trou vers la bande de l'exciton libre suivie par un branchement vers un état de Frenkel auto-piégé (rendement de 95%) ou d'un état à transfert de charge CTX (5%). Il y a une distribution $P(r)$ des rayons des CTX qui cause une distribution du temps de relaxation. 59

- 4.1 Photoluminescence de l'échantillon de sexithiophène pour une excitation à 400nm (3,1 eV). Les courbes en rouge et noir sont à T=293K tandis que les bleu et violet à T=14K. Les données identifiées par des cercles correspondent à un configuration où la polarisation du laser est parallèle à la PL et celles identifiées par des losanges à la polarisation perpendiculaire. La PL a été recueillie par un PMT (1 seconde d'intégration par point) couplé au spectromètre TRIVISTA en mode additif double avec des réseaux de 1100 Tr/mm HNIR à l'ordre 3 et 1200 Tr/mm HNIR à l'ordre 2. Ces courbes ne sont pas corrigées spectralement (voir le texte). 64
- 4.2 Photoluminescence de l'échantillon de sexithiophène pour une excitation à 400nm (3,1 eV) à une température de T=14K. La PL a été recueillie par un PMT (1 seconde d'intégration par point) couplé au spectromètre TRIVISTA en mode additif double avec des réseaux de 1100 Tr/mm HNIR et 900 Tr/mm HNIR, les deux étages à l'ordre 1. La meilleure sensibilité du spectromètre à basse énergie dans cette configuration permet d'observer la réplique vibronique à $\sim 1,83\text{eV}$. Ces courbes ne sont pas corrigées spectralement (voir le texte). 66
- 4.3 Courbes de réponse instrumentale du système de PLRT en TCSPC. Les 4 courbes correspondent aux mêmes conditions expérimentales et ont été prises à 60 secondes d'intervalles avec le TAC réglé à une fenêtre de 200 ns. Les différences sont causées par des fluctuations du laser et un mal fonctionnement des discriminateurs du module électronique du système de TCSPC. 68
- 4.4 Courbes de réponse instrumentale du système de PLRT en TCSPC. Les 11 courbes correspondent aux mêmes conditions expérimentales et ont été prises à 60 secondes d'intervalles avec le TAC réglé à une fenêtre de 200 ns. Contrairement à la figure 4.3, l'acquisition des données s'est faite avec un CFD en bon état. 69

4.5	PLRT du sexithiophène à 2,01eV (616nm) pour deux températures différentes. La courbe en bleue est à 14K, celle en rouge à 293K et la courbe noire est la réponse instrumentale. La fenêtre temporelle du TAC est de 50ns.	70
4.6	Anisotropie de fluorescence du sexithiophène à T=293K de l'émission à 2,01eV (616 nm). La mesure a été prise avec le CFD problématique, il faut se limiter au comportement asymptotique de la courbe.	71
4.7	PLRT du sexithiophène à T=14K de l'émission à 2,01 eV (616 nm). La courbe bleue est le cas où les polarisations de l'émission et de l'excitation sont parallèles, et celle en rouge correspond au cas perpendiculaire. La IRF est tracée en noir.	72
4.8	Dynamique de la PL du sexithiophène à T=14K de l'émission à 2,01 eV (616nm). L'axe de gauche est associé à l'anisotropie de la PL (courbe noire) et l'axe de droite à l'intensité de la PL en mode parallèle (courbe bleue) et perpendiculaire (courbe rouge).	74
4.9	Anisotropie de la photoluminescence à 616 nm du sexithiophène pour deux configurations du polariseur devant le spectromètre. La courbe en rouge correspond au polariseur en mode horizontal, et celle en bleu au mode vertical.	76
4.10	PLRT de la photoluminescence polarisée perpendiculairement au laser incident. La courbe en rouge correspond aux données expérimentales présentées à la figure 4.7 et celle en noir au modèle numérique décrit précédemment, convolué avec la réponse instrumentale du montage de TCPSC. L'ajustement est fait par une méthode des moindres carrés. . .	79
4.11	PLRT de la photoluminescence polarisée perpendiculairement au laser incident présentée sur une échelle linéaire. La courbe en rouge correspond aux données expérimentales présentées à la figure 4.7 et celle en noir au modèle numérique décrit précédemment, convolué avec la réponse instrumentale du montage de TCPSC. L'ajustement est fait par une méthode des moindres carrés.	80

- 4.12 PLRT de la photoluminescence polarisée parallèlement au laser incident. La courbe en rouge correspond aux données expérimentales présentées à la figure 4.7 et celle en noir au modèle numérique décrit précédemment, avec les paramètres obtenus par l'ajustement du modèle aux données expérimentales de la PL polarisée perpendiculairement au laser, convolué avec la réponse instrumentale du montage de TCPSC. 81
- 4.13 Anisotropie de la photoluminescence du sexithiophène. La courbe en rouge correspond aux données expérimentales présentées à la figure 4.8 et celle en noir correspond à l'anisotropie calculée via le modèle numérique de l'évolution des populations n_1 et n_2 82

LISTE DES SIGLES

AME	Approximation de la masse effective
CFD	Discriminateur à fractions constantes
CTX	Exciton à transfert de charges
HOMO	Orbitale moléculaire remplie de plus haute énergie
IRF	Courbe de réponse instrumentale
LBO	Triborate de lithium
LUMO	Orbitale moléculaire vide de plus basse énergie
MCA	Analyseur multicanal
PL	Photoluminescence
PLRT	Photoluminescence résolue en temps
PMT	Tube photomultiplicateur
PP	Sélecteur d'impulsion
SHG	Générateur de seconde harmonique
TAC	Convertisseur amplitude-temps
TCSPC	Comptage de photons corrélés

À Bouboule, en souvenir de sa tendresse...

INTRODUCTION

La physique des matériaux semi-conducteurs organiques attire de plus en plus de chercheurs provenant de milieux diversifiés tels que la chimie, la physique et l'ingénierie. Ce phénomène s'explique par le fait que ces matériaux, très peu dispendieux et faciles à manipuler, commencent à s'incorporer tranquillement dans plusieurs dispositifs optoélectroniques [1] et promettent des percées technologiques intéressantes, à faible coût de production.

Les propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs organiques dépendent énormément des caractéristiques structurales des assemblages supramoléculaires qu'ils forment. Une bonne compréhension de la dynamique des porteurs de charges est nécessaire si on désire optimiser l'architecture des molécules afin d'accroître le rendement des futurs dispositifs. La mobilité des porteurs est grandement affectée par le désordre énergétique présent dans le matériau. Un autre paramètre important qui influence les propriétés électroniques est le couplage intermoléculaire. Plus le couplage est grand comparativement à l'énergie de réorganisation interne des molécules, plus les porteurs de charge sont libres de se déplacer d'une molécule à l'autre [2].

Dans le cadre de ce travail, nous étudions les propriétés dynamiques des excitons dans une couche mince de molécules d'oligothiophènes auto-assemblées sous la forme d'empilements tubulaires chiraux. Le désordre énergétique de ce type de matériau est relativement élevé [3] et le couplage intermoléculaire est du même ordre de grandeur que l'énergie de réorganisation des molécules, ce qui place ce matériau dans le régime de couplage intermédiaire [4]. Dans ces molécules, l'interaction électron-phonon est considérablement élevée, ce qui cause la localisation des excitons et diminue la mobilité des charges. L'étude du sexithiophène est donc très intéressante, puisqu'elle nous permet d'explorer l'ensemble des mécanismes physiques qui causent le piégeage des porteurs dans des structures organiques.

Nous présentons tout d'abord au chapitre 1 les principes théoriques nécessaires à la compréhension du projet. Les différences entre un semi-conducteur organique et inorganique y sont décrites et permettent au lecteur non-familier aux milieux organiques d'avoir une bonne vue d'ensemble de la physique de ces matériaux. Le deuxième chapitre présente l'ensemble des appareils instrumentaux utilisés au laboratoire ainsi qu'une description détaillée des différentes expériences effectuées dans le cadre de ce projet. Les résultats obtenus sont présentés et analysés au chapitre 3.

CHAPITRE 1

PRINCIPES THÉORIQUES

1.1 Matériaux semi-conducteurs

Depuis la découverte de l'effet transistor en 1947 [5], les innovations technologiques se sont succédé à un rythme effréné. De nos jours, la grande majorité des composants et des dispositifs électroniques utilisent les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs pour arriver à leurs fins. La définition exacte d'un semi-conducteur est vague et il est difficile d'obtenir un consensus de la part des chercheurs dans le domaine. Toutefois, la plupart s'entendent sur une série de propriétés qui caractérisent un matériau semi-conducteur. Un matériau est dit semi-conducteur si :

- La séparation énergétique entre sa bande de valence et de conduction (bande interdite) est supérieure à l'énergie thermique ambiante ($k_B T$)
- Les propriétés électroniques sont grandement affectées par le dopage (ajout d'atomes donneurs ou accepteurs d'électrons)
- La conductivité électrique se situe entre $10^{-7} \Omega^{-1} m^{-1}$ et $10^4 \Omega^{-1} m^{-1}$
- Le transport des porteurs de charges (électrons et trous) se fait par bande (valence, conduction)

Plus généralement, on s'entend pour dire qu'un matériau ayant une largeur de bande interdite (E_G) comprise entre :

$$0 \text{ eV} < E_G \leq 4 \text{ eV} \quad (1.1)$$

est considéré comme étant semi-conducteur. Par souci d'économie de mots, on utilisera délibérément dans le reste du texte l'anglicisme énergie de gap, ou gap, au lieu de largeur de la bande interdite.

1.2 Théorie des bandes

Une propriété fascinante des milieux semi-conducteurs est la création de porteurs de charges lorsqu'il y a un apport énergétique (égal ou supérieur au gap) provenant d'une source externe au matériau. Pour expliquer ce phénomène, il faut se référer à la relation de dispersion des électrons dans un cristal infini (voir fig 1.1).

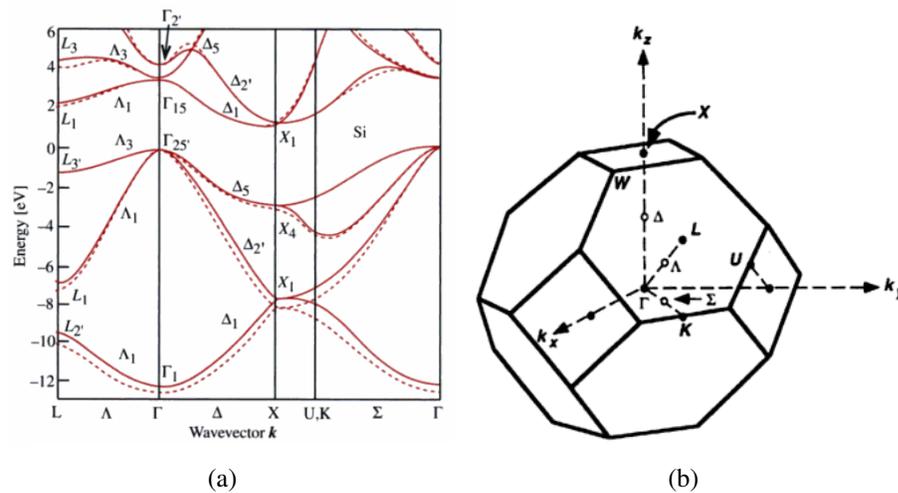


Figure 1.1 – a) Structure de bandes du Silicium calculée par une méthode numérique de pseudopotentiel. Les courbes continues et pointillées représentent deux modèles différents. Tiré de [6]. b) Première zone de Brillouin du silicium, indiquant les points de haute symétrie.

La structure de bande du silicium est illustrée à la figure 1.1. Ce graphique nous montre l'énergie d'un électron quasi-libre dans un cristal de silicium en fonction de son vecteur d'onde. L'espace des vecteurs d'onde possibles est représenté dans la première zone de Brillouin, un sous-espace de l'espace réciproque du cristal. Le réseau réciproque peut être facilement compris comme étant l'ensemble des vecteurs \mathbf{k} qui, lorsqu'ils sont insérés dans une onde plane, donnent la périodicité du réseau. En d'autres mots, une onde plane possédant un vecteur d'onde élément du réseau réciproque aura chaque noeud ou chaque maximum à la position d'un point du réseau réel. La zone de Brillouin est une cellule primitive du réseau réciproque.

Pour un vecteur d'onde donné, on constate qu'il y a plusieurs niveaux d'énergie possibles : ce sont les bandes électroniques. Pour le reste de la discussion, on ne considère que les bandes de valence et de conduction. Le zéro énergétique est défini sur la figure comme étant le maximum de la bande de valence. Le minimum de la bande de conduction est situé près du point X. Les termes valence et conduction sont en analogie avec les orbitales atomiques. La bande de valence provient du recouvrement des orbitales atomiques des électrons de valence des atomes qui constituent le cristal. Dans le cas du lithium, par exemple, la bande de valence provient du recouvrement des orbitales 1s et 2s pleines tandis que la bande de conduction provient du recouvrement des orbitales vides 2p (voir section 1.6.2).

Il est possible d'exciter un électron d'une bande vers une autre via une transition verticale bande à bande. Pour ce faire, il suffit de fournir au matériau un apport énergétique équivalent ou supérieur à la séparation en énergie des deux bandes pour un vecteur \mathbf{k} donné. Sans perte de généralité, on se place à $\mathbf{k}=0$ où la différence d'énergie est le gap du matériau, la différence en énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction (dans le cas du silicium à la figure 1.1, le gap est indirect, c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne sont pas alignés. Par simplicité, dans le reste de la discussion on traite uniquement des matériaux à gap direct). Pour qu'il y ait conduction d'électricité, il faut que les bandes soient partiellement remplies, sinon les charges n'ont pas d'orbitales vides vers où aller au sein d'une même bande. À une température proche du zéro absolu, la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction vide, de telle sorte que la conductivité d'un semiconducteur tend vers zéro. Lorsqu'on augmente la température, on peut éventuellement exciter des électrons vers la bande de conduction, ce qui permet la conduction d'électricité. Lorsqu'on envoie un électron vers une bande vide on crée un porteur de charge négative (l'électron) et on laisse un « trou » dans la bande de valence qui peut être assimilé à un porteur de charge positive (appelé trou).

La lumière est une autre source d'énergie pratique qui permet de créer des porteurs de

charges via une transition bande à bande verticale. Dans la prochaine section, nous allons démontrer de quelle façon la lumière peut générer des transitions verticales et nous allons établir le formalisme mathématique des interactions lumière-matière, ce qui nous permettra de comprendre les principaux mécanismes optiques des semiconducteurs.

1.3 Hamiltonien dipolaire électrique

Dans cette section on s'intéresse à déterminer l'hamiltonien d'un électron couplé à un photon. La première étape est de considérer l'approximation semi-classique : on traite l'électron d'un point de vue quantique, mais au lieu de considérer un photon, on traite plutôt un champ électromagnétique classique. Pour un traitement plus détaillé, voir [6] et [7].

L'Hamiltonien d'un électron libre s'écrit :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Avec m la masse de l'électron, p sa quantité de mouvement et $V(\mathbf{r})$ le potentiel externe dans lequel évolue l'électron. On introduit maintenant le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ dans la jauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$). Dans cette jauge, les champs électriques et magnétiques s'écrivent :

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \text{ et } \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.3)$$

Comme dans le cas classique, pour représenter l'Hamiltonien total il suffit de remplacer l'opérateur \mathbf{p} par $(\mathbf{p} - q\mathbf{A})$ dans l'équation 1.2. Noter qu'ici q est la charge de la particule étudiée, dans le cas de l'électron $q=-e$. On obtient :

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2m} \quad (1.4)$$

$$H = H_0 + H^{(1)} + H^{(2)} \quad (1.5)$$

On fait maintenant la supposition que l'intensité de la lumière est faible, de telle sorte que le terme en A^2 peut être négligé. Ce terme est responsable des effets non linéaires à haute intensité d'excitation qui ne seront pas traités ici. Le terme d'interaction lumière-matière est :

$$H^{(1)} = \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (1.6)$$

On suppose un rayonnement monochromatique de telle sorte que

$$\mathbf{A} = \mathbf{e} A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{conjugué complexe} \quad (1.7)$$

Ici \mathbf{e} est le vecteur de polarisation du champ électrique. Puisque la grandeur du champ électrique de la lumière varie très peu sur une distance de l'ordre des dimensions atomiques en jeu, la phase $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ est très petite par rapport à 1. Après quelques manipulations mathématiques (voir [7]), il est possible de réécrire l'équation 1.6 sous la forme :

$$H_{Dip} = -e \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \quad (1.8)$$

Il s'agit de l'approximation dipolaire électrique. La règle d'or de Fermi stipule que la probabilité $W_{i \rightarrow f}$ de coupler deux états quantiques $|\Psi_i\rangle$ et $\langle \Psi_f|$ est proportionnelle à :

$$W_{i \rightarrow f} \approx |\langle \Psi_f | H_{Dip} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (1.9)$$

Cette équation nous dit que le couplage entre les états $|\Psi_i\rangle$ et $\langle \Psi_f|$ est optimal si le moment dipolaire de transition (défini par l'élément de matrice $\langle \Psi_f | (-e \mathbf{r}) | \Psi_i \rangle$) est aligné avec la polarisation du champ électrique. En d'autres mots, la probabilité que la lumière couple les deux états est proportionnelle à $\cos^2 \theta$, où θ est l'angle entre la polarisation du champ \mathbf{E} et du moment de transition. L'équation 1.9 est cruciale pour comprendre l'anisotropie de la fluorescence (voir 2.2.3).

1.4 Excitons

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique interagit avec un milieu semi-conducteur, il y a excitation des électrons de valence vers la bande de conduction si l'énergie des photons incidents est suffisante. Tel que démontré à la section 1.2, le fait d'exciter un électron laisse derrière lui un porteur de charge positif, un trou. Si la paire électron-trou générée est suffisamment localisée, on parle alors d'un état corrélé : c'est-à-dire qu'il y a interaction cohérente entre les deux particules. Cette paire corrélée est appelée exciton. Au lieu de traiter l'interaction globale de l'électron excité et de tous les autres électrons de la bande de valence, on utilise l'approximation de l'exciton : on modélise l'électron excité et le trou laissé derrière via une simple interaction coulombienne. Au lieu de traiter un système complexe à N corps, on modélise plutôt un système hydrogénoïde (électron dans le puits de potentiel d'une particule positive). Le but de cette section est d'écrire l'équation de dispersion d'un exciton afin d'obtenir ses niveaux d'énergie.

1.4.1 Approximation de la masse effective

La première étape consiste à développer une expression qui permet de calculer la masse effective ressentie par un électron (ou un trou) lorsqu'une force extérieure est appliquée au cristal de telle sorte que l'accélération ressentie par la force externe seule s'écrit $\mathbf{F} = m_e \mathbf{a}$. La masse effective (m_e) diffère de la masse standard de l'électron puisqu'elle ne tient pas compte de toutes les forces internes au cristal. Un électron peut être représenté par un paquet d'ondes centré sur une valeur de $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Une force externe peut exercer un travail dE sur ce paquet d'ondes :

$$dE = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_g dt \quad (1.10)$$

où \mathbf{v}_g est la vitesse de groupe du paquet d'ondes qui s'écrit en 1 dimension :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (1.11)$$

La généralisation en 3 dimensions se fait en remplaçant la dérivée par un gradient. Pour le reste du développement nous allons utiliser la notation en 1 dimension. L'accélération est donnée par :

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t} \quad (1.12)$$

On peut aussi écrire que :

$$dE = \frac{dE}{dk} dk = \hbar v_g dk \quad (1.13)$$

Ce qui implique avec l'équation 1.10 que $\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$. Ainsi, l'équation 1.12 s'écrit :

$$\mathbf{a} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \mathbf{F} \quad (1.14)$$

On a réussi à écrire l'accélération sous la forme $\mathbf{a} = \frac{1}{m_e} \mathbf{F}$, avec

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (1.15)$$

L'approximation de la masse effective (AME) consiste à approximer la courbure des bandes proche des maxima par une parabole. Ainsi, la masse effective devient constante aux alentours du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction. Le tableau 1.I regroupe les masses effectives des porteurs dans quelques matériaux semi-conducteurs inorganiques connus.

Tableau 1.I – Masses effectives des porteurs de charge dans plusieurs semi-conducteurs en unité de la masse de l'électron. Les trous lourds et trous légers font référence à deux bandes de valence distinctes. Tiré de [8]

Cristal	Électron	Trous lourds	Trous légers
InSb	0.015	0.39	0.021
InAs	0.026	0.41	0.025
InP	0.073	0.4	0.078
GaSb	0.047	0.3	0.06
GaAs	0.066	0.5	0.082
Cu ₂ O	0.99	-	0.58

1.4.2 Relation de dispersion de l'exciton

En utilisant l'approximation de la masse effective, il est relativement facile de démontrer que la relation de dispersion d'un exciton s'écrit (voir [6]) :

$$E_{ex}(n_B, \mathbf{K}) = E_g - R_y^* \frac{1}{n_B^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \quad (1.16)$$

Avec $n_B = 1, 2, 3, \dots$ le nombre quantique principal, $R_y^* = 13.6 \text{ eV} \frac{\mu}{m_0 \epsilon^2}$ l'énergie de liaison de l'état fondamental, $M = m_e + m_h$ et $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ la masse et le vecteur d'onde de l'état excitonique où les indices e et h font référence aux électrons et aux trous respectivement (voir figure 1.2).

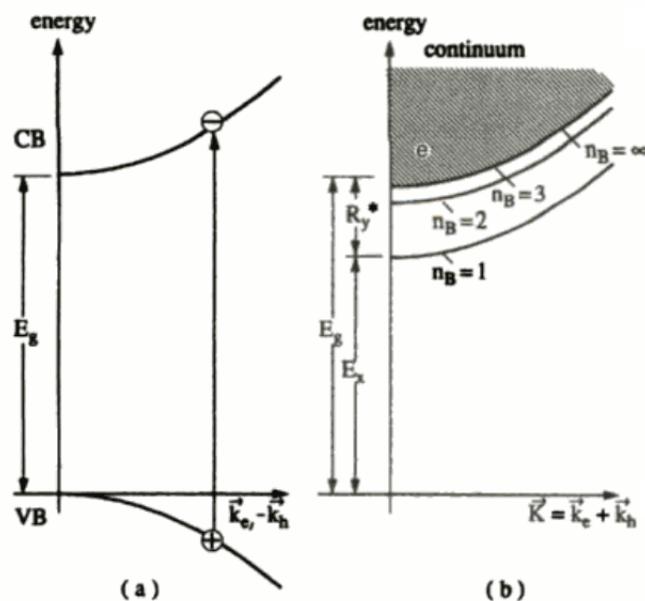


Figure 1.2 – a) Représentation de l'exciton dans le modèle à deux corps. Le trou est formé dans la bande de valence et l'exciton se situe dans la bande de conduction. b) Modèle hydrogénoïde de l'exciton. Les niveaux d'énergie de l'exciton sont tracés en fonction du vecteur d'onde total \mathbf{K} . Tiré de [7]

La figure 1.2 nous montre que les niveaux d'énergie des excitons sont dans le gap. C'est donc dire qu'il est possible d'exciter un matériau semi-conducteur avec de la lumière possédant une énergie plus petite que l'énergie du gap, puisqu'il y a des états exci-

toniques accessibles. Théoriquement, le spectre d'absorption du matériau semi-conducteur cristallin devrait donc inclure des pics discrets associés aux niveaux discrets de l'exciton, suivi du continuum tel que montré à la figure 1.3.

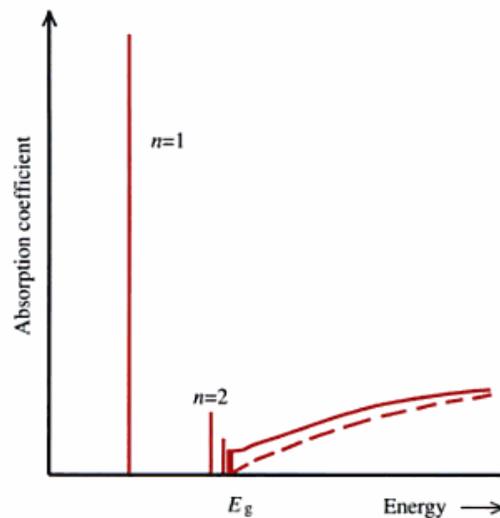


Figure 1.3 – Modèle théorique du spectre d'absorption d'un milieu semi-conducteur incluant les effets excitoniques. La courbe en traits pointillés représente le modèle sans excitons. On observe une forte absorption sous le gap aux niveaux discrets (n_B) de l'exciton. Tiré de [6]

1.4.3 Excitons de Wannier-Mott et de Frenkel

On peut classer les excitons dans deux catégories selon leur énergie de liaison et leur rayon de Bohr effectif a_B . On parle d'excitons de Wannier-Mott lorsque :

$$1 \text{ meV} \leq R_y^* \leq 200 \text{ meV} \ll E_g \quad (1.17)$$

$$50 \text{ nm} \geq a_B \geq 1 \text{ nm} > a_{\text{reseau}} \quad (1.18)$$

Les excitons de type Frenkel sont caractérisés par :

$$R_y^* > 200 \text{ meV} \quad (1.19)$$

$$a_B \sim a_{\text{reseau}} \quad (1.20)$$

Dans un semiconducteur inorganique, les excitons sont de type Wannier-Mott (sauf quelques exceptions, voir [7]) tandis que dans un milieu organique, on est en présence d'excitons Frenkel. Ceci s'explique par le fait que la constante diélectrique est généralement plus faible dans un matériau organique qu'inorganique, de telle sorte que l'écrantage de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou est beaucoup plus faible dans le milieu organique. La forte localisation de l'exciton Frenkel implique une masse effective supérieure à celle d'un exciton de Wannier-Mott, en vertu de l'équation 1.15 (l'exciton de Frenkel va moins réagir à une force extérieure qu'un exciton de Wannier-Mott, puisqu'il est fortement localisé). Ceci nous permet d'approximer la relation de dispersion d'un exciton de Frenkel par une droite horizontale sur une largeur de bande où l'AME pour l'exciton de Wannier-Mott est valable (le dernier terme de l'équation 1.16 peut être négligé lorsque la masse effective est grande).

1.4.4 Excitons autopiégés

Sous certaines conditions, il est possible que le couplage excitons-phonons soit assez élevé pour permettre la création d'excitons dits autopiégés (voir [9]). Il s'agit d'un état où les porteurs de charges déforment le réseau (ou la molécule) dans lequel ils se trouvent. Cette déformation se propage avec l'exciton, mais il est possible que le couplage soit tellement fort que cette déformation emprisonne l'exciton et l'empêche de bouger. La création de phonon réduit considérablement l'énergie des excitons autopiégés par rapport aux excitons libres. Il est donc possible de les observer expérimentalement via des mesures d'absorption.

1.4.5 Excitons liés

Lorsqu'on génère un exciton dans un milieu semi-conducteur, celui-ci est libre de se déplacer dans son environnement. Il peut suivre une trajectoire balistique (aucune diffusion, conservation de la phase) ou diffuser en rencontrant plusieurs centres diffuseurs (perte de la cohérence). Après un certain temps, l'exciton va se recombiner et émettre un

photon (recombinaison radiative). Le temps de vie radiatif d'un exciton est de l'ordre de la nanoseconde ($\geq 10^{-9}s$) alors que le temps de transfert entre deux molécules est de l'ordre de la picoseconde ($\sim 10^{-12}s$). Ainsi, s'il y a une faible concentration de pièges pour l'exciton (des impuretés ou des défauts structuraux du réseau, par exemple), un grand nombre d'entre eux vont se lier aux pièges et éventuellement se recombinaison en émettant un photon possédant les caractéristiques du piège et non de l'exciton libre. Généralement, ce sont les excitons liés qui dominent les émissions, sauf pour des échantillons de très haute pureté.

1.4.6 Exciton à transfert de charges

Tel que mentionné précédemment, les excitons Frenkel sont les plus usuels dans les molécules organiques. Toutefois, dans certains cas, il est possible d'observer des excitons délocalisés dans une structure organique qu'on appelle excitons à transfert de charge (CTX). Contrairement aux excitons de Wannier-Mott, qui sont eux aussi délocalisés, mais au sein de la même structure, les CTX sont répartis sur plusieurs molécules, c.-à-d. qu'on retrouve le trou dans un complexe moléculaire et l'électron dans un site voisin. La figure 1.4 résume les trois cas limites. L'exciton de Frenkel, localisé sur un site, l'exciton de Wannier-Mott délocalisé au sein d'un même cristal et l'exciton à transfert de charge, où le trou et l'électron ne sont pas dans la même molécule.

1.5 Semi-conducteurs organiques

En plus des solides cristallins usuels, il est également possible d'obtenir des matériaux semi-conducteurs formés à base de groupements organiques comme le polyacétylène $[(CH_2)_n]$ ou l'anthracène $C_{14}H_{10}$ [11, 12]. Contrairement à leurs cousins inorganiques, les propriétés physiques de ces matériaux sont facilement malléables via de simples modifications à leurs formules chimiques [13]. En plus d'offrir un coût de production ridiculement bas par rapport aux cristaux inorganiques [14], les composés organiques sont très flexibles et peu fragiles [15], ce qui facilite leur implémentation dans des dispositifs technologiques [1]. À cause du faible recouvrement des orbitales électro-

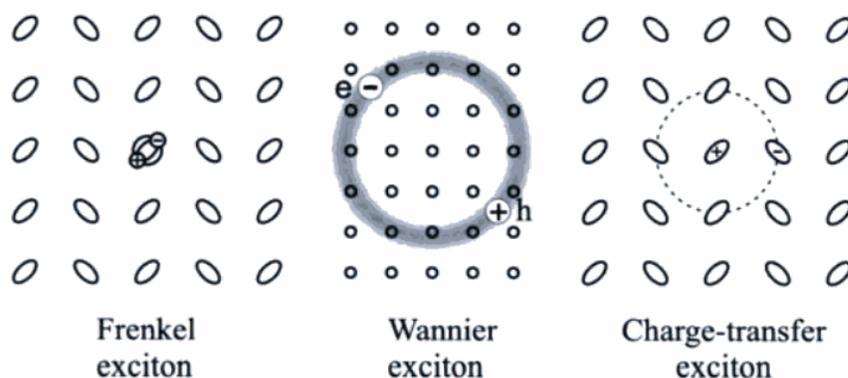


Figure 1.4 – Schématisation des types d’excitons présentés dans le texte. À gauche, l’exciton de Frenkel localisé sur une molécule. Au centre, l’exciton de Wannier-Mott délocalisé au sein d’un réseau et à droite, l’exciton à transfert de charge. Tiré de [10]

niques des molécules dans un complexe organique, il y a beaucoup moins d’états énergétiques accessibles pour une plage de vecteurs \mathbf{k} donnée comparativement à un milieu inorganique. Ceci implique donc des bandes très étroites en énergie et donc une courbure de bande près du minimum de la bande de conduction (ou maximum de la bande de valence) très grande, d’où l’importance de la masse effective d’après l’équation 1.15.

1.5.1 Propriétés physiques des semi-conducteurs organiques

Le fait que les excitons soient très massifs a ses conséquences sur les propriétés physiques du matériau. La mobilité des porteurs de charges est beaucoup plus faible dans un semi-conducteur organique que dans un milieu inorganique (voir tableau 1.II).

Tableau 1.II – Mobilité des porteurs de charge dans le germanium et dans l’anthracène. Tiré de [8, 16]

Propriété	Germanium	Anthracène
Mobilité des électrons	3800 cm ² /Vs	~1 cm ² /Vs
Mobilité des trous	1800 cm ² /Vs	~1 cm ² /Vs

Puisque la permittivité (constante diélectrique) des milieux organiques est faible, l’écrantage de l’interaction coulombienne est moindre que dans un cristal inorganique, ce qui

implique une énergie de liaison de l'exciton très élevée (voir équation 1.19). Parallèlement, l'exciton de Frenkel dans une molécule organique est confiné localement sur quelques sites seulement, ce qui implique un très bon recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Par conséquent, l'élément de matrice de l'interaction dipolaire électrique sera très élevé. Les milieux organiques offrent donc un meilleur rendement de fluorescence que les milieux inorganiques, car pour le même rayonnement électromagnétique incident on crée beaucoup plus d'excitons dans une molécule organique que dans un milieu inorganique.

1.5.2 Principe de Franck-Condon

Puisque les liaisons entre les atomes au sein d'une molécule sont assez flexibles, des modes d'oscillations sont possibles. Tout comme dans le cas de l'oscillateur harmonique simple, il est possible de tracer une courbe d'énergie potentielle en fonction de l'élongation du ressort. Dans le cas d'une molécule complexe, on aura une surface d'énergie potentielle en fonction de la configuration de la molécule. Puisqu'on forme ainsi un puits quantique dans l'espace des configurations, il y aura formation d'une série de niveaux d'énergie discrets qu'on appelle série vibronique. À priori, les électrons sont dans le sous-niveau fondamental vibronique du niveau fondamental électronique. Suite à l'absorption d'un photon, l'électron ira vers un niveau électronique excité et vers n'importe quel sous-niveau vibronique via l'absorption ou l'émission de phonons. La relaxation de l'état vibronique excité vers l'état vibronique fondamental du niveau électronique excité se fait très rapidement, de telle sorte que la réémission d'un photon, lors de la recombinaison, se fait toujours à partir du sous-niveau fondamental vibronique de l'état excité (loi de Kasha). Cependant, l'électron peut se désexciter vers n'importe quel sous-niveau vibronique de l'état fondamental, de telle sorte qu'on observe une série de pics discrets (0-0, 0-1, 0-2, etc) dans le spectre de photoluminescence. Lorsque l'électron change d'état, il y a modification de la structure du nuage de charges dans la molécule. Ceci induit donc un décalage des positions d'équilibres des noyaux (représenté par q_{01} dans la figure 1.5). La probabilité de transition d'un état excitonique à un autre est proportionnelle au carré à l'élément de matrice du recouvrement des fonctions d'onde des deux

états. Dans le schéma, on remarque que le recouvrement est optimal pour la transition $0 \rightarrow 2$. La figure 1.5 résume ces processus.

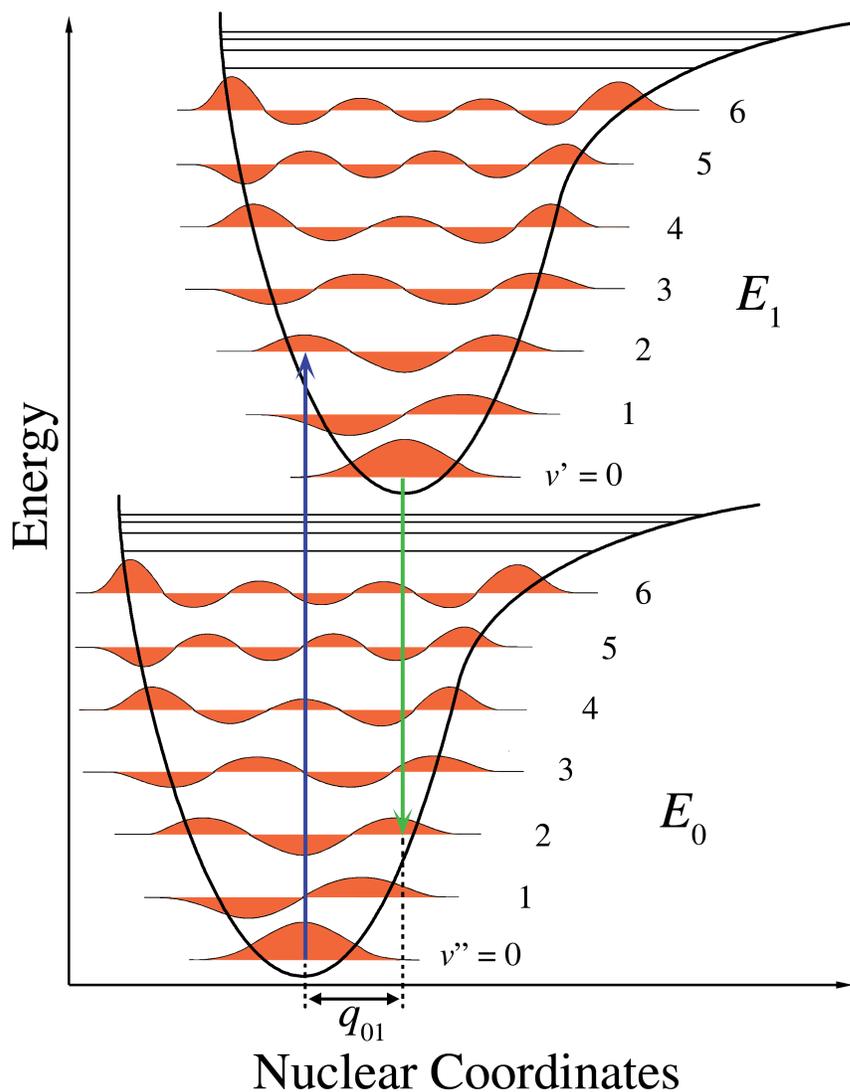


Figure 1.5 – Représentation du principe de Franck-Condon. L'état électronique fondamental est dénoté E_0 et l'état excité E_1 . Pour chaque état électronique, on observe les sous-niveaux vibroniques. Lors de l'absorption d'un photon (flèche bleue) l'électron passe du sous-niveau vibronique fondamental de E_0 vers un état vibronique quelconque de E_1 . Lors de la photoluminescence (flèche verte) l'électron passe du sous-niveau vibronique fondamental de E_1 vers un sous-niveau vibronique quelconque de E_0 . Image produite par Mark M. Somoza.

1.6 Orbitales moléculaires

La brique de base d'un milieu organique est la molécule. Généralement, un semiconducteur organique sera composé de plusieurs molécules identiques ordonnées d'une certaine façon qui peut être cristalline (réseau périodique de molécules) ou structurale (nanotubes par exemple). Avant de poursuivre la discussion sur les propriétés physiques des excitons dans les structures organiques, il est important de comprendre d'où proviennent les bandes électroniques. Dans une molécule, les orbitales de chaque atome vont se coupler ensemble pour former des orbitales moléculaires. Nous allons tout d'abord examiner le cas simple d'une molécule diatomique d'hydrogène pour démontrer l'apparition des orbitales liantes et antiliantes, puis nous passerons au cas des molécules diatomiques plus complexes où il y a formation des orbitales σ et π .

1.6.1 Molécule de H_2

La fonction d'onde d'un électron Ψ dans une molécule diatomique peut s'écrire comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde des deux atomes individuels ψ_1 et ψ_2 , puisqu'ils forment une base orthonormée. On écrit la fonction d'onde de l'électron ¹ :

$$\Psi(\mathbf{r}) = u_1 \psi_1(\mathbf{r}) + u_2 \psi_2(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

u_1 et u_2 sont des coefficients qui peuvent être complexes. On s'intéresse à calculer le spectre d'énergie de l'électron. L'énergie moyenne de l'électron E s'écrit :

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{u_1^* u_1 H_{11} + u_1^* u_2 H_{12} + u_2^* u_1 H_{21} + u_2^* u_2 H_{22}}{u_1^* u_1 + u_2^* u_2} \quad (1.22)$$

où $H_{xy} = \langle \psi_x | H | \psi_y \rangle$ sont des paramètres connus. H_{11} est l'énergie dans l'atome 1, H_{22} l'énergie dans l'atome 2 et H_{12} et H_{21} les énergies d'interaction entre les atomes.

On aimerait maintenant écrire l'énergie de l'électron E en fonction des paramètres connus. On utilise la méthode des orbitales de Hückel pour résoudre ce problème, c-à-d un calcul

¹Les développements de cette section sont largement inspirés de [17].

variationnel où on pose la dérivée de E par rapport à u_1^* et u_2^* à zéro. On obtient les deux équations couplées :

$$H_{11}u_1 + H_{12}u_2 = Eu_1 \quad (1.23)$$

$$H_{21}u_1 + H_{22}u_2 = Eu_2 \quad (1.24)$$

La résolution de cette équation aux valeurs propres nous donne deux branches qu'on appelle E_l pour énergie liante et E_a pour énergie antiliante.

$$E_{a(+)/l(-)} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}H_{21}} \quad (1.25)$$

Dans le cas d'une molécule de H_2 , les orbitales ψ_1 et ψ_2 sont identiques. On a que :

$$H_{11} = H_{22} = \epsilon_s \quad (1.26)$$

$$H_{12} = H_{21} = V_2 \quad (1.27)$$

Le niveau à plus basse énergie correspond à l'état liant. Dans cet état l'électron voit son énergie baissée par la présence du deuxième atome par rapport à l'énergie qu'il aurait dans un atome seul. Cette énergie moindre permet la cohésion de la molécule. Le deuxième état de plus haute énergie est l'état antiant.

$$\epsilon_{liant} = \epsilon_s - V_2 \quad (1.28)$$

$$\epsilon_{anti} = \epsilon_s + V_2 \quad (1.29)$$

L'image 1.6 montre une schématisation grossière des courbes de niveau des fonctions d'onde liantes et antiliantes dans la molécule de H_2 . On voit que le lien covalent provient de l'échange de l'électron entre les deux atomes. Sa fonction d'onde est étendue sur les deux atomes, avec un bon poids entre les protons. Dans le cas d'une molécule neutre, l'orbitale liante est remplie (elle ne peut qu'accommoder deux électrons selon le principe d'exclusion de Pauli) et l'antiant est vide. D'après la discussion de la sec-

tion 1.2, on peut faire une analogie entre les bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur et l'orbitale liante et celle antiliante d'une molécule. Dans le cas d'une simple molécule, on parle de niveaux discrets d'énergie plutôt que de bandes.

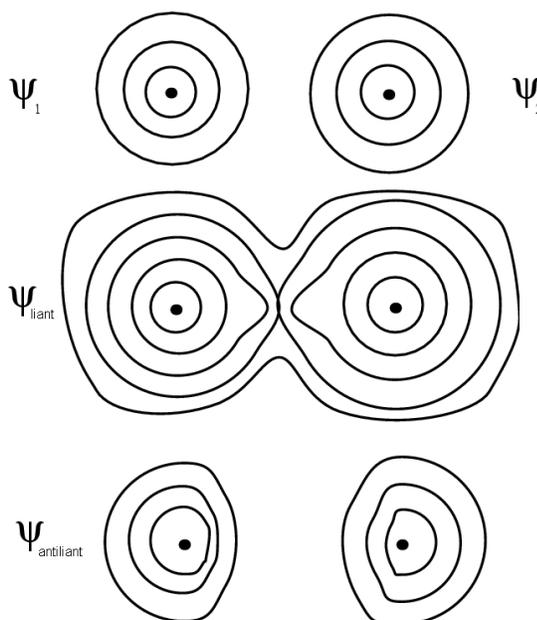


Figure 1.6 – Schématisation des courbes de niveaux des fonctions d'onde des atomes d'hydrogène seuls (Ψ_1 et Ψ_2) de l'orbitale liante (Ψ_{liant}) et de l'orbitale antiliante ($\Psi_{\text{antiliant}}$) dans un plan passant par les 2 protons. Chaque ligne représente une surface où la fonction d'onde est constante. Figure adaptée de [18].

1.6.2 Orbitales σ et π

Dans la section précédente, nous avons traité le cas d'une combinaison linéaire de deux orbitales s de l'atome d'hydrogène. Si deux atomes possédant plus de deux électrons sont joints, il faut aussi coupler les orbitales p et traiter l'interaction entre les orbitales p et s si elles se recouvrent. Le traitement mathématique dépasse largement le but de cette section, c'est pourquoi nous allons plutôt présenter les principaux résultats d'un point de vue quantitatif.

La figure 1.7 nous montre les orbitales atomiques $1s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Le recouvrement entre les orbitales $1s$ est similaire à ce qui a été présenté dans la section précédente.

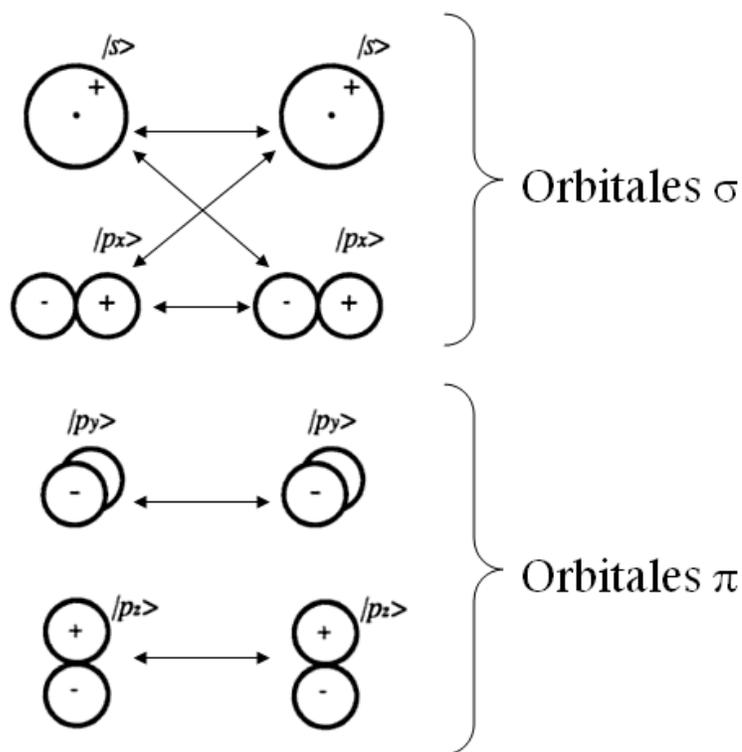


Figure 1.7 – Représentation schématique du couplage des orbitales atomiques qui donnent naissance aux orbitales moléculaires. Le couplage entre les orbitales atomiques $1s$ et $2p_x$ donne les orbitales moléculaires σ tandis que le couplage entre les orbitales atomiques $2p_y$ et $2p_z$ donne les orbitales moléculaires π .

On obtient un état liant et un état antiliant appelés σ_{1s} et σ_{1s}^* respectivement. Le recouvrement des orbitales $2p_x$ donne aussi naissance à une orbitale moléculaire de type σ qui est appelée σ_{2p} (σ_{2p}^* pour l'état antiliant). Les interactions $(2p_y, 2p_y)$ et $(2p_z, 2p_z)$ donnent naissance à un autre type d'orbitale moléculaire appelée orbitale π . On obtient les orbitales π_{2p} et π_{2p}^* . La figure 1.8 montre schématiquement ces interactions.

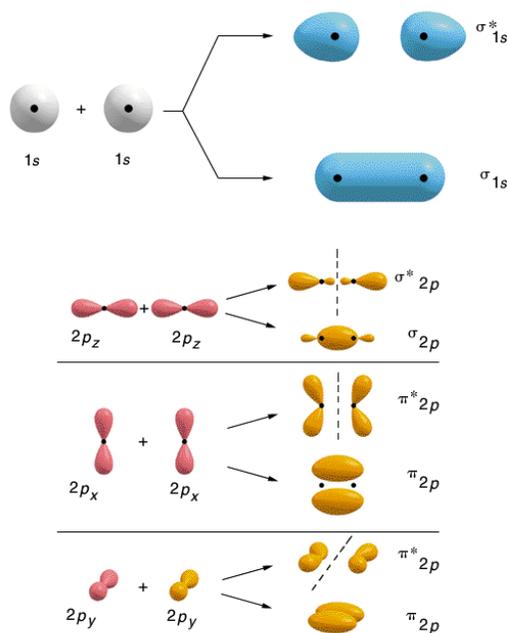


Figure 1.8 – Schématisation des orbitales moléculaires. À gauche, les orbitales $1s$ et $2p$ des atomes seuls. À droite, l'orbitale moléculaire résultant du couplage entre les deux états de gauche. Figure adaptée de [19]

En vérité, le schéma est un petit peu plus complexe que ce qui est présenté à la figure précédente, car on doit aussi tenir compte du recouvrement des orbitales $1s$ et $2p_x$ qui est non nul. Ceci donne lieu à des orbitales moléculaires σ_{sp} . Il est toutefois possible de démontrer (voir [20]) que les orbitales s et p sont hybridées dans la molécule, ce qui revient à traiter les interactions ss et $p_x p_x$ séparément et à ne traiter que les orbitales moléculaires σ_{1s} et σ_{2p} .

1.6.3 HOMO et LUMO

Afin d'expliquer les propriétés électroniques des matériaux organiques, il est utile d'introduire la notion d'orbitales frontières. Tel que décrit à la section précédente, les électrons vont d'abord occuper les orbitales σ qui formeront le squelette de la molécule. Ces dernières jouent un faible rôle dans les propriétés électroniques ; on peut en pratique les négliger et les inclure dans la constante diélectrique du milieu. Les électrons restants vont ensuite occuper les orbitales π . Si la molécule est stable, les niveaux π sont tous occupés tandis que les états π^* sont vides. La différence énergétique entre ces deux niveaux est de l'ordre de 1eV, ce qui entre dans la définition d'un semiconducteur d'après l'énoncé de la section 1.1. On appelle HOMO (highest occupied molecular orbital) l'orbitale moléculaire remplie de plus haute énergie, et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) l'orbitale vide de plus basse énergie. La différence d'énergie entre la LUMO et la HOMO est le gap de la molécule.

1.7 Agrégats moléculaires

Lorsqu'il y a agrégation de plusieurs molécules au sein d'une structure supramoléculaire, il y a recouvrement des orbitales moléculaires individuelles de chaque molécule. Cette interaction introduit une séparation des niveaux d'énergie qui croît avec le nombre de molécules dans l'agrégat. Tout comme dans un solide cristallin, il y aura apparition de bandes électroniques. Il est donc possible d'exciter un électron de la bande HOMO vers la bande LUMO en laissant derrière lui un trou, c'est-à-dire une orbitale π non pairée.

1.7.1 Agrégats H et J

L'orientation relative des différentes molécules au sein d'un agrégat détermine ses propriétés physiques. Le cas le plus général est celui où les moments dipolaires de transition des molécules sont tous parallèles. On note deux cas d'intérêt : les agrégats J et H. Lorsque les moments dipolaires sont alignés sur le même axe, on parle d'agrégats J et lorsque les moments dipolaires sont face à face, d'agrégats H. Voir la figure 1.9.



Figure 1.9 – Illustration des agrégats J et H. Un empilement face à face correspond à un agrégat H (à gauche) un empilement tête à queue correspond à un agrégat J (à droite) et au centre le monomère seul. M1 et M2 représentent les moments dipolaires de transition et les rectangles rouges schématisent les monomères.

Dans le cas d'un agrégat H, la transition vibronique $0 \rightarrow 0$ n'est pas permise à cause de la symétrie des fonctions d'onde, tandis que dans un agrégat J c'est la transition $0 \rightarrow 1$ qui est interdite [21]. L'interaction entre les molécules crée un état électronique cohérent sur l'étendue spatiale de l'agrégat. Cette grande cohérence a pour effet de rétrécir considérablement la largeur de bande du spectre d'absorption de l'état agrégé par rapport à celui de la molécule seule. On peut aussi comprendre ce phénomène en voyant que lorsqu'on a un mélange de plusieurs monomères (molécules seules) non couplés, il y a des inhomogénéités d'une molécule à l'autre qui changent la fréquence de transition $\pi \pi^*$ ce qui se traduit par un spectre d'absorption très large. Dans l'état agrégé, les excitons délocalisés (et cohérents) sur quelques molécules moyennent ces effets d'inhomogénéités, ce qui rétrécit considérablement la largeur de bande du spectre mesuré.

Tel que montré précédemment, l'interaction entre les molécules induit un décalage des bandes HOMO et LUMO des molécules individuelles. Ce décalage a pour effet de déplacer la position du maximum du spectre d'absorption (ou d'émission) du système agrégé par rapport aux monomère libres. Puisque l'interaction coulombienne dépend de l'orientation relative des moments dipolaires de transition des molécules, on s'attend donc à observer des propriétés spectrales différentes entre les deux types d'agrégats. Le calcul montre [21] qu'un agrégat J possède un spectre d'absorption décalé vers le rouge (plus basses énergies) comparativement à un spectre décalé vers le bleu (plus hautes énergies) pour un agrégat H.

La figure 1.10 montre un exemple de ce phénomène pour une solution de molécules de TDBC (tetrachlorobenzimidazolocarbocyanine) formant des agrégats J dans l'eau. On observe un important décalage vers le rouge pour l'état agrégé ainsi qu'un rétrécissement de l'absorption.

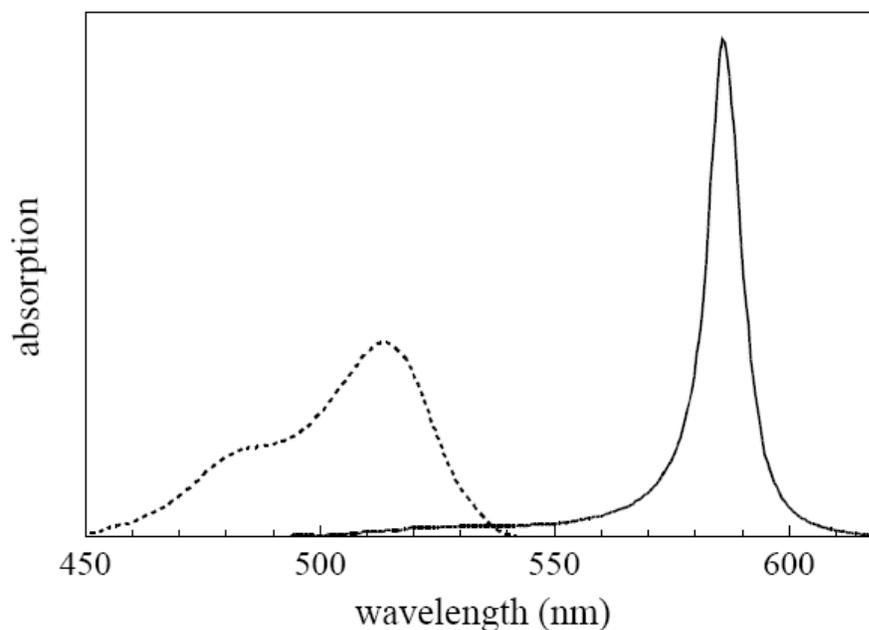


Figure 1.10 – Spectre d'absorption de molécules de TDBC formant des agrégats J dans l'eau (voir le texte pour la formule chimique). La ligne pointillée montre le cas d'une très faible concentration ($\ll 10^{-6}\text{M}$) où la dynamique est celle des monomères non couplés. En trait continu, il s'agit d'une concentration de $5 \times 10^{-5}\text{M}$ où on observe le décalage vers le rouge de l'absorption et le rétrécissement de la bande causés par la formation des agrégats J. Tiré de [22].

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre présente une revue des procédés expérimentaux qui ont été employés lors du projet. Nous allons d'abord présenter les principaux appareils utilisés, puis nous décrirons les expériences effectuées dans le cadre de la maîtrise. Pour illustrer les notions, des exemples de mesures effectuées sur du GaAsN dans le cadre d'un petit projet de début de maîtrise seront présentés dans quelques sections.

2.1 Appareils instrumentaux

2.1.1 Sources d'excitation

Pour exciter nos échantillons, on utilise un laser titane-saphir (Coherent modèle Mira 900-P) optiquement pompé par un laser vanadate solide (Coherent modèle Verdi V-10). La prochaine section décrit les spécifications de ces lasers.

2.1.1.1 Laser pompe (verdi)

Pour créer l'inversion de population nécessaire au fonctionnement du laser titane-saphir, il faut continuellement pomper le cristal du laser par une source externe en énergie. On utilise un autre laser pour y parvenir. Ce dernier est lui-même pompé via des diodes électroluminescentes qui envoient et focalisent leur lumière dans des fibres optiques en direction d'un cristal de vanadate (Nd : YVO_4).

Tableau 2.I – Spécifications du laser Verdi-V10. Tableau fourni par Coherent.

Paramètres	Valeurs	Paramètres	Valeurs
Puissance de sortie	10 W	Stabilité en puissance	$\pm 1\%$
Longueur d'onde	532 nm	Largeur de bande	< 5MHz
Polarisation du faisceau	Verticale	Contraste de la polarisation	>100 :1

La figure 2.1 montre le trajet optique à l'intérieur du laser. Le cristal de vanadate est pompé à 808nm par des fibres optiques qui envoient la lumière au travers de miroirs possédant un facteur de transmission élevé à 808 nm. La longueur d'onde de l'émission spontanée du cristal est de 1064nm. Cette lumière frappe ensuite un miroir sphérique qui dirige le faisceau vers un compensateur qui corrige l'astigmatisme produit par le précédent miroir. La lumière est ensuite dirigée dans un cristal non linéaire de triborate de lithium (LBO) qui génère la seconde harmonique de la lumière à 532nm. À la sortie du LBO, le faisceau, qui est un mélange du fondamental et de sa première harmonique, est dirigé vers un deuxième miroir sphérique qui laisse passer la composante à 532nm et réfléchit le 1064nm. Le faisceau à 532 est ensuite dirigé vers la sortie du laser. Le fondamental à 1064 passe ensuite dans une diode optique qui ne laisse passer la lumière que dans une seule direction puis dans un étalon qui sert de filtre passe-bande (il s'agit d'un résonateur de type Fabry-Pérot). La lumière est ensuite dirigée vers un dernier miroir qui retourne la lumière à 1064nm dans le cristal de Vanadate afin de générer de l'émission stimulée, ce qui permettra de créer un effet laser. Le tableau 2.I présente les spécifications du faisceau laser sortant du Verdi.

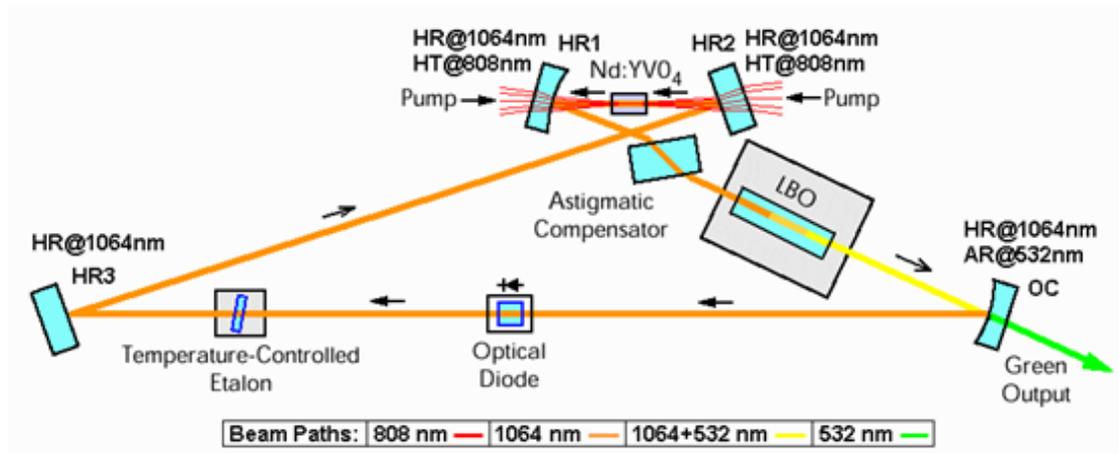


Figure 2.1 – Trajet optique du laser Verdi-V10 de la compagnie Coherent. Tiré de [23].

2.1.1.2 Laser principal (mira)

Le laser utilisé pour exciter nos échantillons est le MIRA 900-P de Coherent. Le principal avantage des lasers titane :saphir est qu'ils permettent de couvrir une bonne plage spectrale avec une puissance de sortie relativement constante (voir figure 2.3). Le principe de fonctionnement du mira est expliqué à la figure 2.2. Le faisceau pompe est d'abord focalisé par une lentille convergente puis envoyé dans le cristal de titane-saphir. Ce dernier émet de la lumière sur une large bande qui est ensuite envoyée vers un filtre biréfringent qui laisse passer une longueur d'onde (au choix) et coupe les autres. Cette lumière est ensuite dirigée vers un miroir de fin de cavité qui laisse sortir une faible portion du faisceau et retourne vers le cristal le reste de la lumière ce qui permet de débiter le phénomène laser par émission stimulée. De l'autre côté du cristal se trouve le miroir de fin de cavité qui est un interféromètre de Gires-Tournoi, qui sert d'élément de dispersion négative, pour compenser la dispersion positive engendrée par le cristal.

Mira Optima 900-P

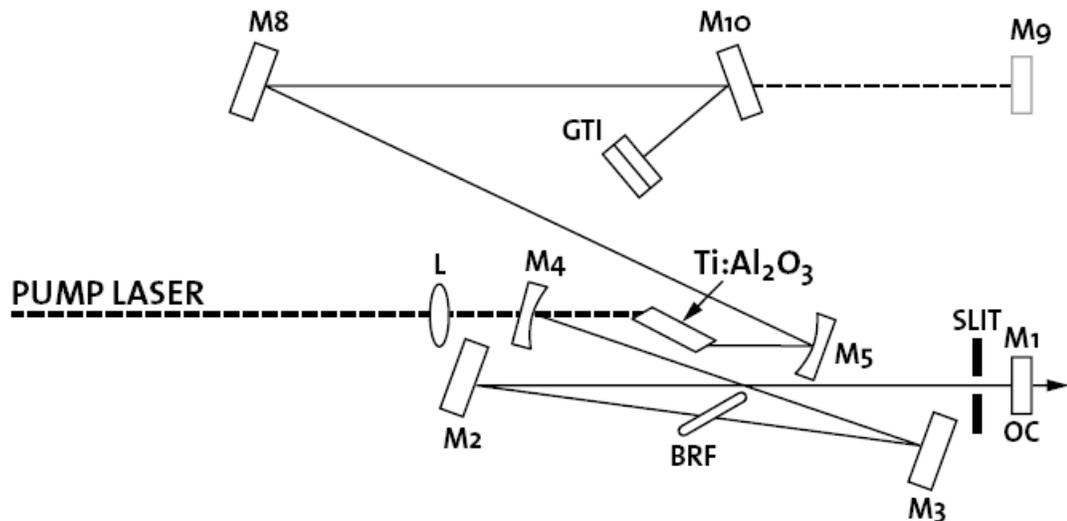


Figure 2.2 – Trajet optique du laser MIRA 900-P de la compagnie Coherent. Les principaux éléments optiques sont les miroirs M, les lentilles L, le filtre biréfringent BRF, l'interféromètre de Gires-Tournoi GTI et la fente de sortie SLIT. Figure fournie par Coherent

La puissance de sortie du faisceau laser varie avec la longueur d'onde choisie par le filtre biréfringent. La figure 2.3 montre la dépendance de la puissance selon la longueur d'onde. Cette courbe est approximative puisque la puissance dépend de l'état de la cavité laser, de son alignement, du taux d'humidité, du jeu de miroirs choisis, etc. Cette courbe a été obtenue par les techniciens de Coherent dans des conditions optimales d'opération.

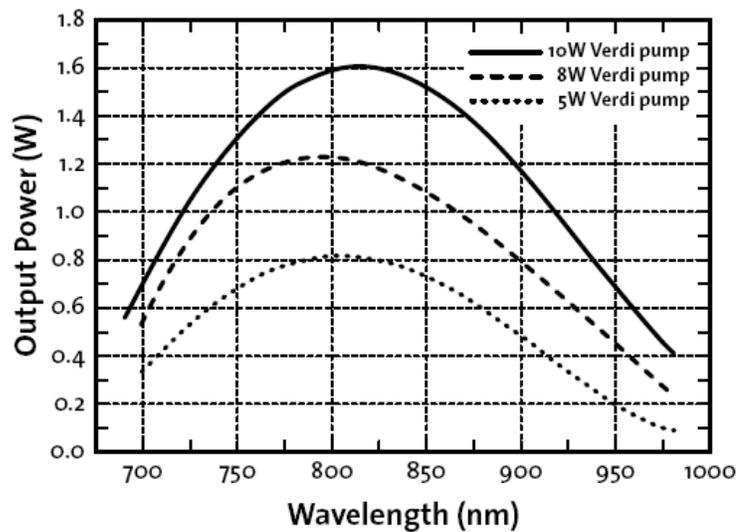


Figure 2.3 – Puissance de sortie du laser MIRA 900-P pour différentes longueurs d'onde. La courbe en trait continu correspond à un pompage de 10W. Figure fournie par Coherent

Le laser MIRA possède également un mode d'opération pulsé. Le principe de fonctionnement implique un effet Kerr optique dans le cristal de titane :saphir. Lorsqu'une impulsion laser de haute intensité pénètre le cristal, celle-ci modifie l'indice de réfraction du milieu de telle sorte qu'elle s'autofocalise. Cette impulsion est conséquemment plus étroite que la lumière en mode continu (non pulsée). Une fente à la sortie du laser atténue le mode continu et laisse intact le mode pulsé. À cause de la cavité résonnante, le mode continu sera tué, produisant ainsi un laser pulsé. Le taux de répétition des impulsions est de 76MHz et les impulsions ont une durée d'environ 2 ps. Le tableau 2.II présente les principales caractéristiques du faisceau laser sortant du MIRA.

Tableau 2.II – Spécifications du laser MIRA 900-P. Tableau fourni par Coherent.

Paramètres	Valeurs
Puissance de sortie moyenne	1,3 W
Longueurs d'onde accessibles	700 à 980 nm
Polarisation du faisceau	Horizontale
Taux de répétition en mode pulsé	76 MHz
Diamètre du faisceau	0,8 mm \pm 0,1 mm

2.1.1.3 Sélecteur d'impulsion (PP)

Le taux de 76 MHz limite la détection à une fenêtre temporelle d'environ 13 ns, le temps entre les impulsions laser. Il est possible de diminuer le taux d'excitation en utilisant un sélecteur d'impulsions (PP pour *pulse-picker*). Dans le cadre de cette expérience, le PP utilisé est le modèle 9200 de Coherent. Celui-ci permet d'atteindre un taux de répétition aussi bas que 9,5kHz. Toutefois, un taux de 4,75 MHz est suffisant pour nos mesures (plage de 210 ns). Le PP ne coupe pas complètement les impulsions secondaires adjacentes de 13ns à l'impulsion sélectionnée, le contraste est d'environ 500 :1 dans le meilleur des cas. L'efficacité de conversion est d'environ 20%. Pour une impulsion laser du MIRA de 1,5W, le sélecteur d'impulsion en choisit 1 sur 16 lorsqu'opéré à 4,75 MHz, ce qui donne une puissance de sortie théorique de 94 mW. Avec une efficacité de 20%, on mesure plutôt une puissance de sortie de \simeq 25mW.

2.1.1.4 Doubleur de fréquence (SHG)

Il est possible d'étendre la plage de longueurs d'onde accessibles en utilisant un doubleur de fréquence (SHG pour *Second Harmonic Generator*). Nous avons utilisé le modèle 5-050 de Inrad. Par effet non linéaire, un cristal de LBO génère la seconde harmonique de l'impulsion laser. L'efficacité de conversion dépend de l'intensité de la lumière incidente. Pour une impulsion de 25mW, nous avons mesuré une puissance de sortie optimale d'environ 0,3 mW ce qui correspond à une efficacité de 1%. La plage spectrale de sortie du sélecteur d'impulsion couvre les longueurs d'onde comprises entre 300 et 500nm environ, pour des impulsions laser incidentes comprises entre 700 et 980nm.

2.1.1.5 Pico-ampèremètre

À la sortie du doubleur de fréquence, une mince lame de verre placée dans le trajet optique du faisceau laser permet de faire dévier une fraction de l'excitation (environ 2 % de l'intensité) vers une photodiode au silicium. Cette photodiode est connectée à un pico-ampèremètre (modèle 6485 de la compagnie Keithley). Le courant produit par la photodiode étant directement proportionnel à l'intensité du laser, le pico-ampèremètre permet de mesurer en temps réel les fluctuations d'intensités du laser. Ces fluctuations sont ensuite moyennées par un ordinateur et servent à normaliser les courbes de PLRT (voir chapitre 4).

2.1.2 Système de détection

Pour détecter la lumière émise par nos échantillons, il nous faut un système de détection qui permette de mesurer l'intensité de la lumière en fonction de la longueur d'onde. Deux étapes sont nécessaires : il faut tout d'abord isoler chaque longueur d'onde par un spectromètre puis envoyer cette lumière vers un détecteur. Dans le cadre de ce projet, le spectromètre utilisé est le modèle TRIVISTA 555 de la compagnie Princeton Instruments et le détecteur est un tube photomultiplicateur (PMT) modèle R943-02 de Hamamatsu.

2.1.2.1 Spectromètre

Le spectromètre TRIVISTA est composé de trois monochromateurs (3 étages) identiques (voir figure 2.5). Il est possible de les utiliser individuellement ou de les coupler en mode triple additif ou soustractif, dépendamment de l'expérience souhaitée. Dans le cadre du présent projet, nous avons utilisé le spectromètre en mode double additif. Le fait d'utiliser deux spectromètres en mode additif augmente la résolution du signal, mais diminue l'intensité. Chaque étage possède trois réseaux. La réponse spectrale change selon le réseau choisi. Le tableau 2.III montre les propriétés des différents réseaux dans les 3 étages et la figure 2.4 présente l'efficacité des réseaux pour une gravure de 600 Tr/mm et de 1200 Tr/mm à différentes valeurs de miroitement. On remarque que le trivista est beaucoup plus efficace dans l'infrarouge que dans le visible. C'est pourquoi

on utilise généralement le spectromètre à un ordre supérieur. Par exemple, pour mesurer une longueur d'onde de 500nm on peut placer la fente de sortie à la position où devrait sortir 1500nm à l'ordre un. On mesurera ainsi du 500nm à l'ordre trois. Le désavantage est qu'on laisse passer toutes les longueurs d'onde qui sont facteur entier de 1500nm, comme du 750nm à l'ordre 2 ou du 250nm à l'ordre 4.

Tableau 2.III – Réseaux du spectromètre Trivista de Princeton Instrument. Tr/mm est le nombre de traits par millimètres, Blaze est la longueur d'onde de miroitement du réseau. HNIR représente un réseau holographique efficace dans le proche infrarouge.

Étage	Réseau	Tr/mm	Blaze(nm)
1	1	600	1600
	2	1100	HNIR
2	1	600	1600
	2	600	1600
	3	1100	HNIR
3	1	600	1000
	2	900	HNIR
	3	1200	HNIR

2.1.2.2 Tube photomultiplicateur (PMT)

Une fois la lumière isolée spectralement par le spectromètre, celle-ci est ensuite acheminée vers un détecteur afin d'y mesurer son intensité. Le détecteur utilisé pour les mesures présentées dans ce mémoire est un tube photomultiplicateur (PMT) de la compagnie Hamamatsu modèle R943-02. Le principe de fonctionnement repose sur l'effet photoélectrique (voir figure 2.6 a)). Un photon incident excite une cathode de GaAs(Cs) qui émet un électron par effet photoélectrique. Ce photon est ensuite accéléré par une différence de potentiel de 2000 Volts vers une dynode de Cu-BeO qui, par effet d'émission secondaire, va générer deux électrons. Il y a au total 10 étages d'amplification dans le PMT. Ainsi, le photon incident génère une impulsion électrique à la sortie du PMT qui est ensuite amplifiée puis mesurée. L'amplitude de cette impulsion est directement proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente.

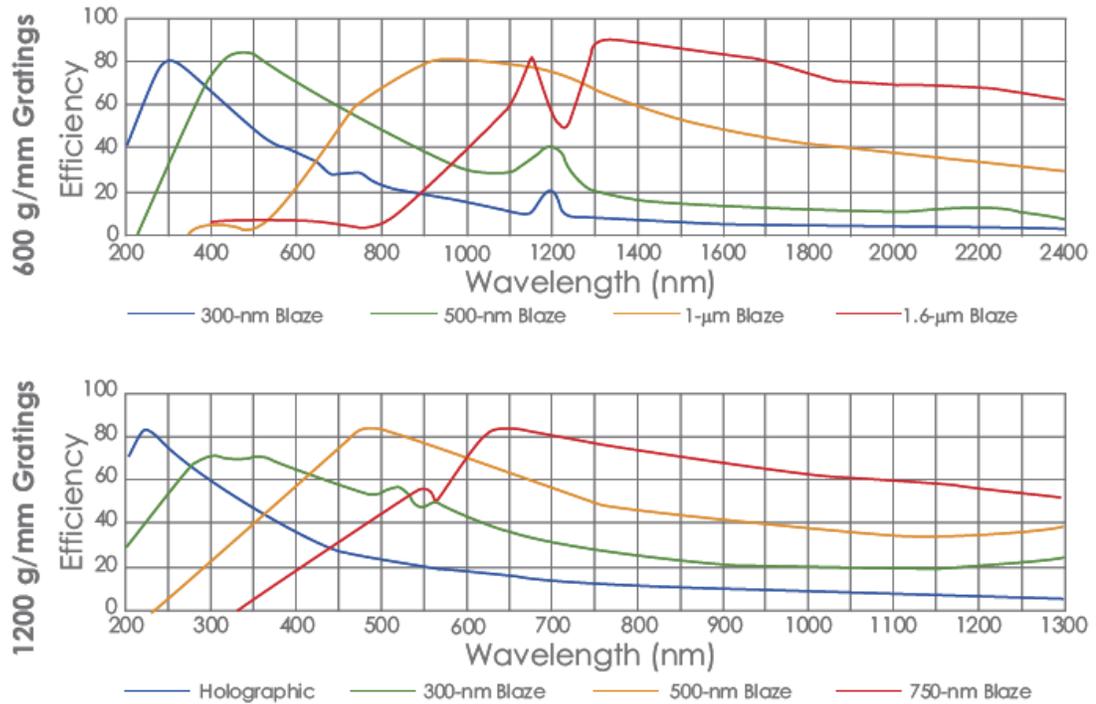


Figure 2.4 – Efficacité des réseaux du trivista à 600 Tr/mm et à 1200 Tr/mm pour différentes valeurs de miroitements. Tableau fourni par Princeton Instrument.

L'efficacité du PMT dépend très peu de la longueur d'onde incidente entre 300 et 850nm. La figure 2.6 b) montre l'efficacité quantique du détecteur (le nombre d'électrons créés pour 100 photons incidents) et la sensibilité de la photocathode (mA/W) en fonction de la longueur d'onde incidente. Le bruit thermique joue un rôle très important dans ce type de détecteur. La figure 2.6 c) montre le nombre de comptes noirs (bruit thermique) en fonction de la température. On voit que la dépendance est exponentielle, d'où l'importance de refroidir le détecteur. Pour nos mesures, le PMT a été maintenu à une température d'environ -20°C par un élément à effet Peltier, lui-même refroidi à l'eau.

2.1.2.3 Compteur de photons

Les impulsions sortant du PMT sont ensuite amplifiées d'un facteur vingt-cinq par un amplificateur rapide (Stanford Research Systems SR445) et traitées par un compteur de photons (Stanford modèle SR400). Celui-ci compte le nombre d'impulsions reçues par

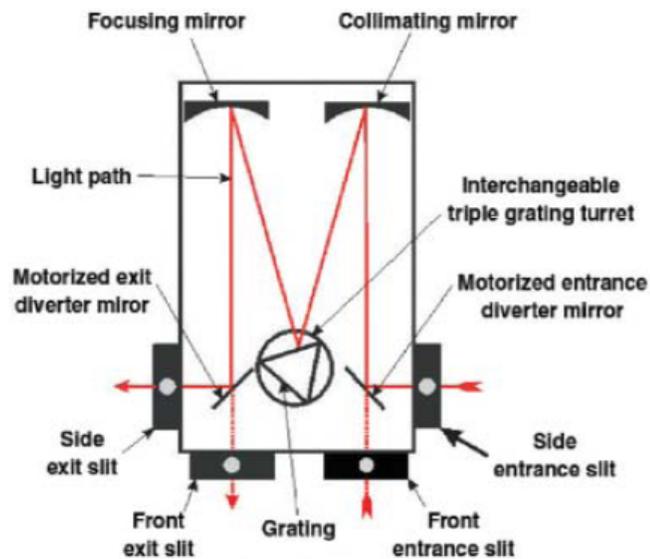
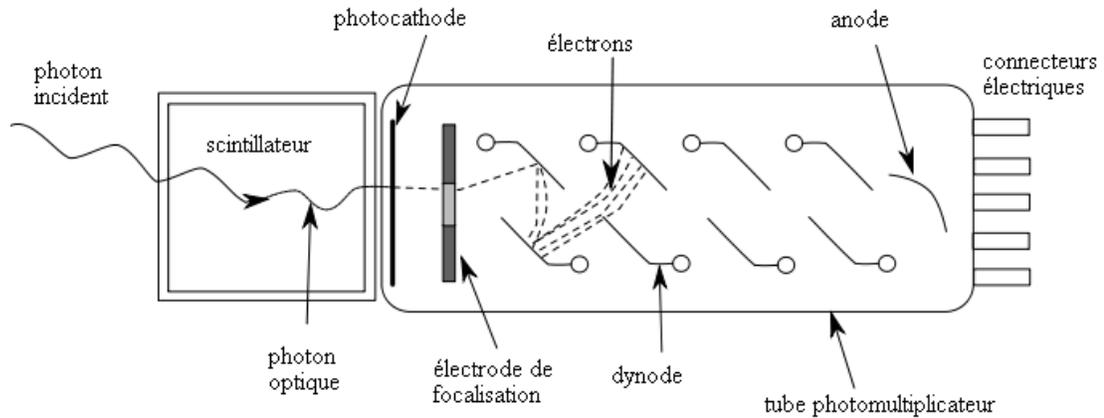


Figure 2.5 – Vue de haut d’un étage du trivista. Des miroirs motorisés permettent de choisir deux configurations d’entrée et de sortie. Au centre, une tourelle permet de contenir trois réseaux différents. La ligne rouge représente le trajet optique. Image fournie par Princeton Instrument.

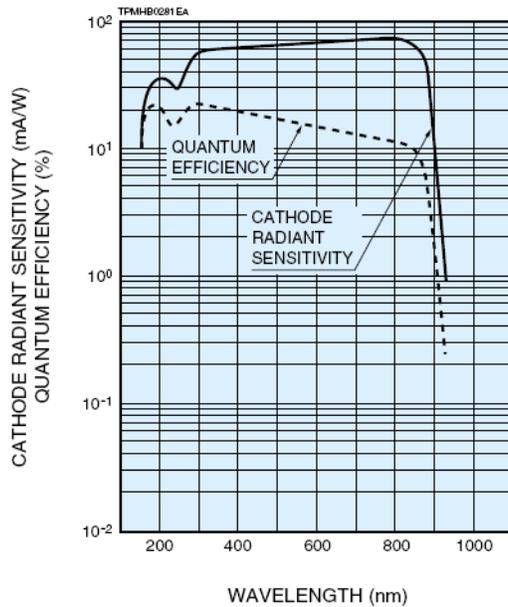
seconde. L’appareil possède un discriminateur qui permet d’ajuster le niveau de détection des impulsions. Sous le seuil, les impulsions ne sont pas comptées. Plus on augmente le seuil, moins on compte de bruit, mais moins on a de signal. Il faut donc ajuster le discriminateur pour avoir le meilleur rapport signal/bruit. Pour nos mesures, la valeur du discriminateur était fixée à -40mV , ce qui donne un bruit de fond d’environ 10cps.

2.1.2.4 Correction spectrale

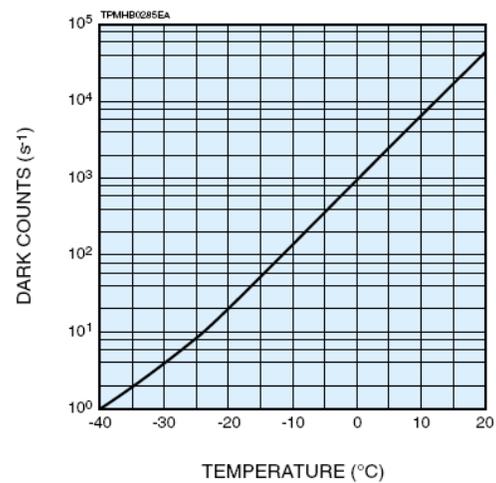
Puisque le système composé du spectromètre, du PMT, des lentilles et des miroirs ne possède pas la même efficacité pour toutes les longueurs d’onde, il est primordial de connaître la courbe de sensibilité de la chaîne d’appareils de détection si on désire mesurer des spectres de luminescence. Connaissant la courbe d’émissivité du tungstène, on peut facilement obtenir la courbe de correction en mesurant l’émission d’une lampe au tungstène et en comparant la courbe théorique avec le spectre mesuré. Celle-ci est montrée à la figure 2.7.



(a)



(b)



(c)

Figure 2.6 – a) Vue transversale d'un tube photomultiplicateur. Un photon incident crée un électron par effet photoélectrique qui est ensuite multiplié exponentiellement par une série de dynodes. b) Sensibilité de la photocathode et efficacité quantique du tube photomultiplicateur R943-02 de Hamamatsu selon la longueur d'onde incidente. c) Bruit thermique (en comptes par seconde) du PMT selon la température d'opération. Graphiques fournis par Hamamatsu.

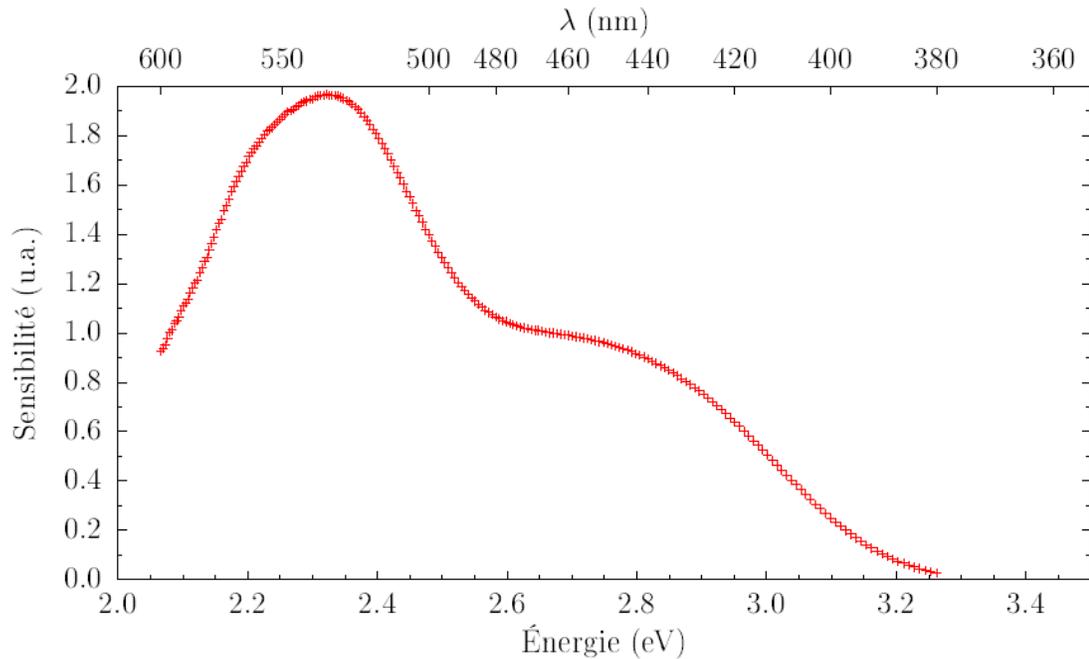


Figure 2.7 – Sensibilité relative du système de détection basé sur le trivista et le PMT. Cette courbe a été obtenue par Colin-Nadeau Brosseau.

2.1.2.5 Refroidissement de l'échantillon

Afin d'atteindre de très basses températures, les échantillons sont placés à l'intérieur d'un cryostat à cycle fermé. L'échantillon est dans une enceinte remplie d'hélium, isolée de l'extérieur par une cavité sous vide. L'hélium est refroidi par un doigt froid, lui-même refroidi par compression/dilatation d'hélium à haute pression provenant d'une source externe. Les échanges thermiques sont assurés par l'hélium dans l'enceinte, il n'y a aucune contrainte mécanique exercée sur les échantillons étudiés. Ce système permet d'atteindre une température minimale de 14K.

2.1.2.6 Portrait du système complet

La figure 2.8 montre la disposition des différents appareils mentionnés précédemment dans le laboratoire. Le tracé des rayons lumineux y est montré.

2.2 Expériences

Maintenant que nous avons décrit le fonctionnement et la disposition des principaux appareils dans le laboratoire, nous allons à présent décrire et expliquer les expériences qui ont été utilisées pour la prise des mesures présentées dans ce document. Les expériences sont la photoluminescence (PL), la photoluminescence résolue en temps (PLRT) et l'anisotropie de fluorescence.

2.2.1 Photoluminescence (PL)

L'expérience de photoluminescence (PL) est un procédé qui permet de détecter les énergies des processus de relaxation dans un matériau. En excitant l'échantillon avec une énergie bien précise (généralement comprise dans la bande d'absorption du matériau étudié), on pompe un ou plusieurs niveaux accessibles aux électrons. Via différents mécanismes (fuite, capture, recombinaison, etc.) les électrons vont finalement se désexciter et émettre de la lumière possédant une énergie caractéristique de la recombinaison. Le spectre de photoluminescence dépend généralement de plusieurs paramètres tels que la température, l'énergie d'excitation et l'intensité de celle-ci.

La figure 2.9 montre deux spectres de photoluminescence obtenus avec le montage décrit dans la section précédente. L'expérience consistait à déterminer les principales émissions dans un échantillon de GaAsN selon la concentration d'azote. La figure du haut est une concentration de 0,2 % et celle du bas de 0,4%. L'excitation laser est à 800nm et l'échantillon est refroidi à 14K. On observe trois pics d'émission distincts. Le premier (a) à 830nm est associé à une recombinaison d'un électron libre vers une impureté (ici le carbone) possédant un niveau énergétique au dessus de la bande de valence (recombinaison (e,C)) qui ne dépend pas de la concentration d'azote dans l'échantillon. Les deux autres (b) et (c) sont reliés à des excitons piégés par des amas d'azote (voir [24] pour plus de détails).

Ce petit exemple servait à illustrer l'utilité de l'expérience de photoluminescence.

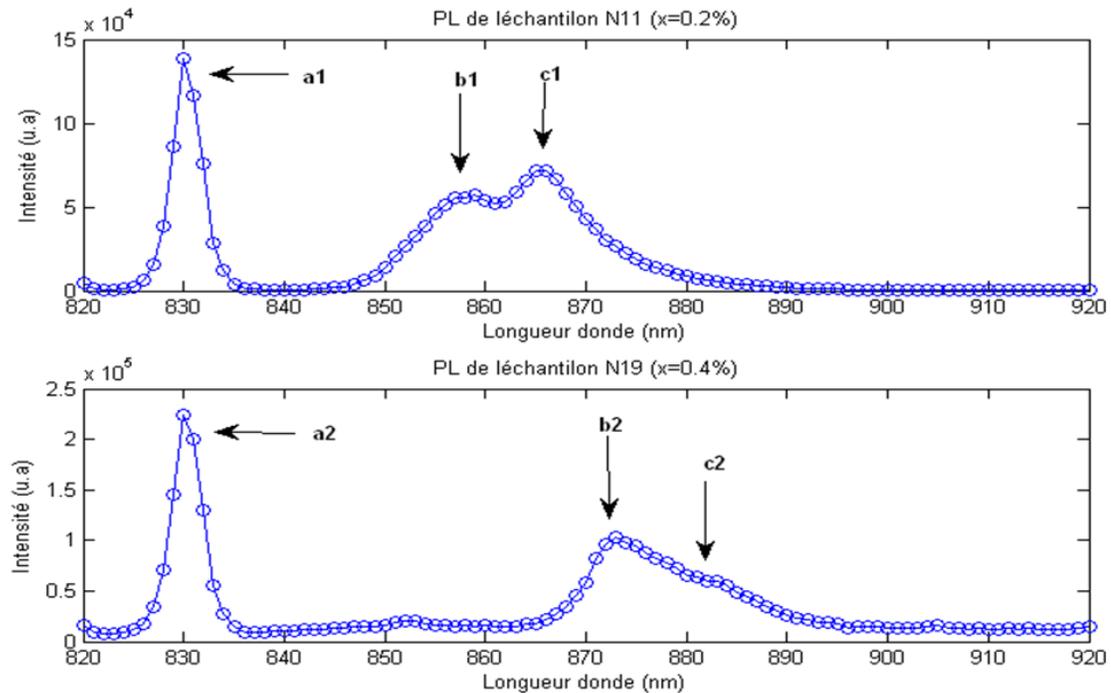


Figure 2.9 – Exemple de spectre de photoluminescence pouvant être obtenu avec le système décrit à la section précédente (laser mira à 800nm, spectromètre trivista en mode additif double, détecteur PMT, échantillon refroidi à 14K par cryogénie à cycle fermé). La figure du haut est un spectre de photoluminescence pour un échantillon de GaAsN avec une concentration de 0,2% d’azote et celle du bas pour 0,4%. Les émissions (a) sont associées à des recombinaisons (e,C) et les pics (b),(c) à des émissions excitoniques reliées à des agrégats d’azote.

2.2.2 Photoluminescence résolue en temps (PLRT)

La photoluminescence résolue en temps est une expérience qui permet de suivre l’évolution temporelle de la photoluminescence. En utilisant un tube photomultiplicateur comme source de détection, on se limite à une expérience de type monocanal, c’est-à-dire qu’on ne mesure qu’une longueur d’onde d’émission à la fois. Il est possible d’effectuer des mesures de PLRT en mode multicanal en utilisant d’autres types de détecteurs, comme une caméra à balayage de fentes par exemple. La technique utilisée pour suivre l’évolution temporelle de nos échantillons dans le cadre de ce travail est la photoluminescence résolue en temps par méthode de comptage de photons corrélés (PLRT en TCSPC, *time correlated single photon counting*).

2.2.2.1 Comptage de photons corrélés (TCSPC)

Le principe du comptage de photons corrélés est basé sur la physique statistique. Au lieu de suivre l'évolution directe de la luminescence en temps réel au moyen de détecteurs ultra rapides, on compte plutôt les photons un à la fois et on stocke leurs temps de transit dans un histogramme. La courbe finale obtenue représente une distribution statistique des photons émis par l'échantillon, ce qui est directement proportionnel à l'évolution temporelle de la luminescence. Bien entendu, pour avoir une expérience optimale il faut limiter les fluctuations temporelles des paramètres qui contrôlent la dynamique de la luminescence, tels que la température et l'intensité de l'excitation.

La plage temporelle de la mesure est limitée par le taux de répétition du laser. Avec notre système du mira et du sélecteur d'impulsion, on peut couvrir des fenêtres spectrales allant de 13 nanosecondes à 100 microsecondes. Le principe de fonctionnement va comme suit :

- L'impulsion sortant du laser déclenche un signal électrique qu'on appelle START et qui est acheminé vers une boîte de contrôle.
- L'impulsion est dirigée vers l'échantillon.
- Après un certain temps, un photon est émis par l'échantillon (photoluminescence).
- Ce photon est ensuite envoyé dans le spectromètre, puis vers le PMT.
- Le photon génère une impulsion électronique dans le PMT qui est ensuite amplifiée.
- Cette impulsion est appelée STOP et est acheminée vers une boîte de contrôle.
- La boîte de contrôle calcule le temps écoulé entre les impulsions START et STOP et envoie le résultat vers un analyseur.
- Le rôle de l'analyseur est de tracer un histogramme des temps écoulés entre les impulsions START et STOP.

- Une deuxième impulsion est générée par le laser et tout le processus recommence.

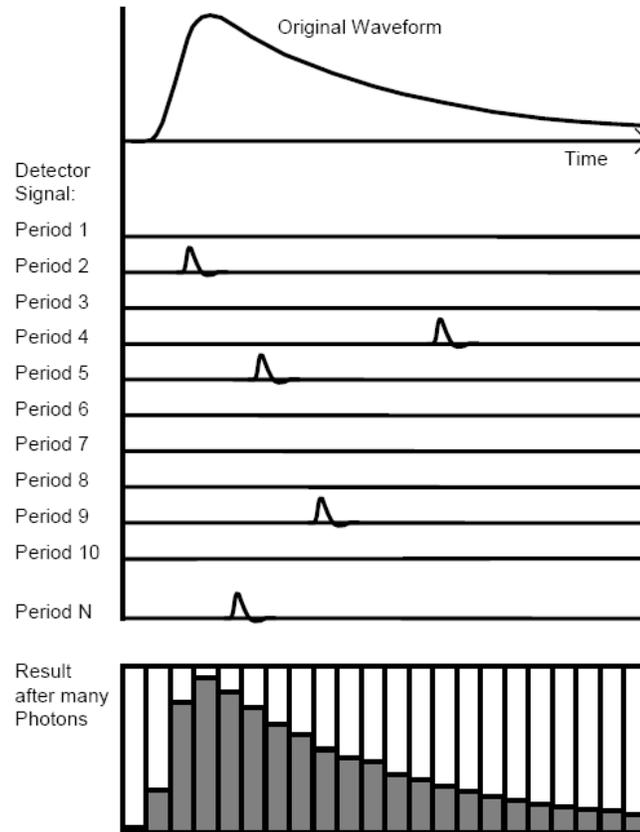


Figure 2.10 – Principe de fonctionnement de l’expérience de TCSPC. Entre chaque impulsion laser, la probabilité de mesurer un photon est faible et directement proportionnelle à l’aire sous la courbe de la figure du haut qui représente la photoluminescence en fonction du temps. Chaque photon reçu est ensuite compilé dans un histogramme qui retrace son temps de transit entre le moment où l’excitation est arrivée et le temps où il a été détecté. Tiré de [25]

L’histogramme recueilli est proportionnel au profil temporel de la photoluminescence parce que la probabilité de capter un photon entre deux impulsions succinctes du laser est assez faible. Si l’intensité intégrée de la photoluminescence entre les temps t_1 et t_2 est plus grande que celle entre les temps t_3 et t_4 (le temps zéro est le moment où l’excitation frappe l’échantillon), la probabilité de détecter un photon par la méthode de TCSPC sera plus grande dans la plage de temps t_1 - t_2 que t_3 - t_4 par un facteur directement proportionnel à la différence des intensités intégrées, tout simplement parce qu’il

Il y a plus de lumière qui voyage vers le PMT et donc une meilleure probabilité de capter un photon. Ainsi, si on mesure sur une plage de temps assez grande, l'histogramme final est directement proportionnel au profil temporel de la PL. La figure 2.10 montre une schématisation du fonctionnement d'une expérience de TCSPC. Chaque ligne correspond à une période d'excitation (entre deux impulsions laser), la courbe du haut est la photoluminescence en fonction du temps et celle du bas, l'histogramme final.

2.2.2.2 Appareils instrumentaux pour le TCSPC

La boîte de contrôle mentionnée dans la section précédente est en fait une série de modules électroniques individuels qui traitent les impulsions électroniques afin de générer l'histogramme. Les modules nécessaires pour l'expérience de TCSPC sont les discriminateurs à fraction constante (CFD), convertisseur temps-amplitude (TAC) et un analyseur multicanal (MCA).

Discriminateur à fraction constante (CFD)

Les photons recueillis par le PMT génèrent une cascade d'électrons qui, à leur tour, génèrent l'impulsion dirigée vers les modules électroniques. Toutefois, la nature de l'impulsion dépend de quelques paramètres impossibles à contrôler tels que l'angle d'entrée du photon sur le détecteur, l'énergie cinétique des électrons éjectés par la photocathode, la longueur du trajet optique variable dans le spectromètre qui dépend de l'angle d'entrée du photon, etc. Une faible variation de ces paramètres induit une variation de l'amplitude de l'impulsion électronique envoyée vers l'analyseur. Puisque le compteur de photon détecte un compte lorsque l'impulsion franchit un seuil fixe prédéterminé par l'utilisateur, une variation d'amplitude entraîne une variation du temps où l'impulsion franchit ce seuil, car la largeur temporelle de l'impulsion à une valeur donnée est proportionnelle à son amplitude. Pour pallier à ce problème, on utilise un discriminateur à fraction constante dont le rôle principal est de générer une impulsion de forme standard, indépendante de l'amplitude de l'impulsion incidente. Un deuxième CFD est utilisé pour filtrer les impulsions électroniques associées à l'impulsion laser excitatrice. Le modèle de CFD utilisé est le 584 de la compagnie Ortec.

Convertisseur amplitude-temps (TAC)

Le temps séparant le signal START et STOP est calculé grâce à un TAC (Ortec, modèle 567). Le principe de fonctionnement est relativement simple : une rampe de tension débute au moment où l'impulsion START entre dans le TAC et s'arrête lorsque le STOP arrive. La tension nominale est comprise entre 0 et 1 V. La vitesse de montée de la rampe est réglable et détermine la plage temporelle souhaitée. Le signal envoyé vers l'analyseur est donc une tension comprise entre 0 et 1 Volt où 0V correspond à 0 seconde et 1V à la valeur de fenêtre choisie. Les fenêtres possibles sont de 50,100 ou 200 ns avec possibilité de multiplier chaque valeur par un facteur de 1, 10, 100 ou 10 000. Puisque les temps de transit des impulsions START et STOP dans le laboratoire jusqu'au TAC ne sont pas identiques, il faut utiliser une ligne à délai (Ortec, 425A) pour compenser les retards et sélectionner l'emplacement de notre zéro temporel. De plus, puisque la probabilité de détection d'un photon est assez faible, chaque impulsion START provenant du laser ne reçoit pas toujours de STOP, ce qui a comme principale conséquence de ralentir la prise des données puisque la grande majorité des acquisitions ne sont jamais terminées. La solution est d'interchanger les signaux START et STOP, c.-à-d. d'utiliser le signal du PMT comme START et la prochaine impulsion laser comme STOP.

Analyseur multicanal (MCA)

L'impulsion comprise entre 0 et 1V provenant du TAC est envoyée vers un analyseur multicanal (Tracor Northern modèle TN-7200) qui mesure la valeur de tension et l'enregistre dans un canal. Le MCA comporte toujours 1024 canaux. Ainsi, la résolution temporelle de l'histogramme dépend de la fenêtre choisie par le TAC. Plus celle-ci est grande, moins la résolution du MCA est bonne. Un ordinateur vient finalement lire l'histogramme du MCA.

Réponse instrumentale (IRF)

Le système de TCSPC n'est pas parfait. Il possède un élargissement intrinsèque causé par le traitement électronique variable des impulsions et une variation des temps de transit dans le PMT. Cet élargissement est mesurable et peut être utilisé pour corriger les

données dans certains cas. La façon d'obtenir la courbe d'élargissement (appelée réponse instrumentale, ou courbe IRF en anglais pour *instrumental response function*). Cette courbe de réponse s'obtient en prenant une mesure de TCSPC de la diffusion du laser sur l'échantillon. Le profil temporel de cette émission est un pic delta-dirac centré sur une valeur temporelle précise. On mesurera plutôt une courbe élargie correspondant à la réponse du système. Dans certains cas on peut vouloir déconvoluer nos données de cette réponse instrumentale. Toutefois, cette procédure est difficile puisque le processus de déconvolution fait intervenir des transformées de Fourier inverses ce qui est généralement difficile à effectuer sur des données discrètes. Le plus simple est de convoluer le modèle théorique voulu avec la IRF, puis de comparer avec les données brutes. Dans les cas où les émissions sont très rapides (temps de vie de l'ordre de la largeur à mi-hauteur de la IRF), le processus de déconvolution est absolument nécessaire puisque la dynamique est cachée dans l'élargissement de la réponse.

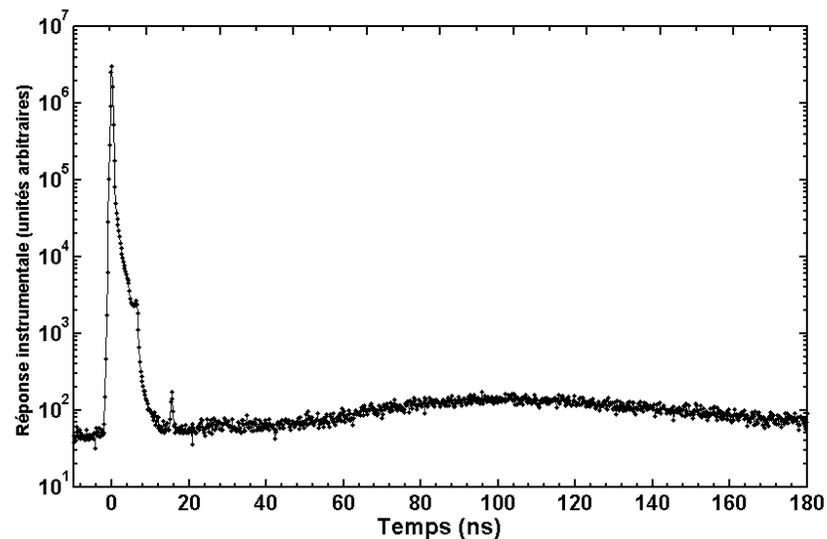


Figure 2.11 – Réponse instrumentale du système de TCSPC pour une plage de 200ns obtenue en mesurant la PLRT de la diffusion du laser à 395nm. La largeur à mi-hauteur correspond à la résolution de l'expérience et vaut environ 500ps.

La figure 2.11 montre la réponse instrumentale du montage de TCSPC utilisé lors

du présent projet. La largeur à mi-hauteur est d'environ 500 ps, ce qui correspond à la résolution de l'expérience. On observe une bosse entre 70ns et 170ns. Celle-ci est causée par les modules électroniques du système de mesure et est observable dans les mesures de PLRT à long temps. Le temps zéro a été fixé au maximum de la réponse. On observe un pic à 8ns qui est intrinsèque au système de mesure (causé par des fluctuations de temps de transit dans le PMT et à l'électronique du système de comptage) et un autre à 16ns, qui correspond à une impulsion laser non coupée par le pulse-picker. Cette deuxième impulsion n'est pas problématique puisqu'elle est à environ quatre ordre de grandeur de l'impulsion primaire. Une bonne déconvolution des données permet de se débarrasser de tous ces pics secondaires.

2.2.2.3 Exemple de mesures de PLRT

Pour terminer cette section, voici un exemple de mesures effectuées en TCSPC par le système décrit précédemment. Tout comme à la section 2.2.1, l'échantillon est du GaAsN avec une concentration d'azote de 0,2%. Comme on peut le voir à la figure 2.12, l'expérience de PLRT nous permet d'observer une dynamique de recombinaison très différentes pour les trois raies d'émission observées en photoluminescence. Cette mesure a été effectuée sur une plage de 200ns comme le montre l'axe temporel. L'histogramme de chaque courbe a été accumulé pendant 200 secondes. La légende à droite de la figure montre la longueur d'onde de détection de chaque courbe. Les émissions b) et c), de nature excitonique, sont beaucoup plus rapides que l'émission a), de type (e,C).

2.2.2.4 Schéma du montage de TCSPC

La figure 2.13 illustre la disposition des différents appareils pour le traitement des signaux de l'expérience de TCSPC.

2.2.3 Anisotropie de fluorescence

L'expérience d'anisotropie de fluorescence est un outil qui permet de retracer la dynamique de diffusion des porteurs de charges dans un échantillon donné. Nous allons

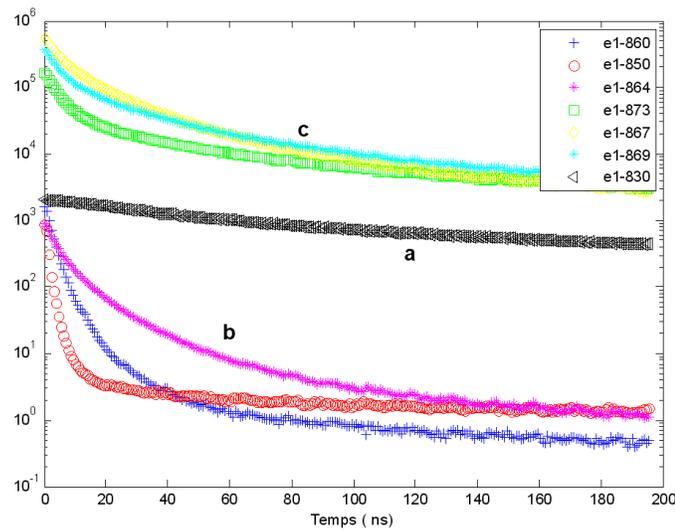


Figure 2.12 – Exemple de courbe de PLRT en TCSPC obtenue par le système décrit dans le présent chapitre. L'échantillon est du GaAsN (concentration de 0,2% d'azote) excité à 800nm et maintenu à 14K. L'axe vertical correspond à l'intensité de la PL en unités arbitraires. Chaque couleur représente une longueur d'onde de détection différente. Voir la figure 2.9 pour le détail des émissions.

tout d'abord présenter les concepts physiques derrière l'expérience, puis décrire le montage expérimental utilisé lors du projet.

2.2.3.1 Définition

Le concept de l'expérience est le suivant :

De la lumière polarisée linéairement frappe l'échantillon et excite des transitions optiques dont le moment dipolaire est aligné préférentiellement avec la polarisation du champ électrique des photons incidents (voir section 1.3). Via différents mécanismes possibles, les charges photogénérées vont diffuser dans l'échantillon pour atteindre des centres de recombinaison possédant un moment dipolaire de transition qui peut être différent de celui du site d'où les charges proviennent. Ce changement d'orientation du moment dipolaire de transition a pour effet de changer la polarisation des photons émis comparativement à ceux absorbés. Il est possible de suivre ce changement de polarisation en fonction du temps, ce qui nous donne beaucoup d'information sur les mécanismes de diffusion dans le matériau.

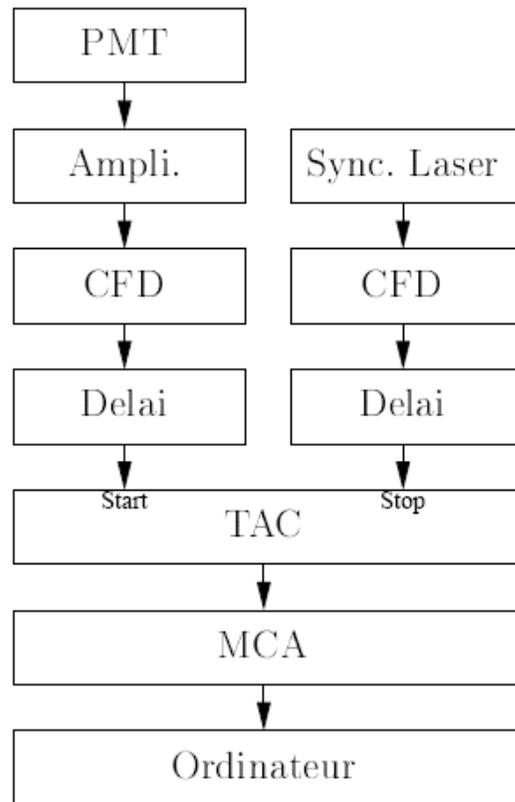


Figure 2.13 – Circuit de traitement du signal pour le comptage de photons corrélés. Image produite par Colin-Nadeau Brosseau.

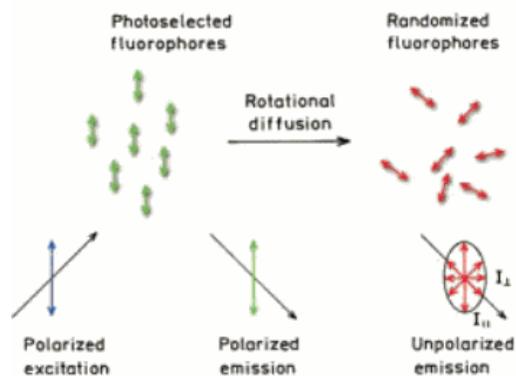


Figure 2.14 – Schématisation de ce qui se passe lorsqu'on excite des molécules avec de la lumière polarisée. Après rotation, la mémoire de polarisation du laser incident est complètement perdue. Tiré de [26].

L'anisotropie de fluorescence est une expérience qui permet de retracer la mémoire de la polarisation incidente en fonction du temps. La figure 2.14 schématise le principe de la perte de polarisation dans le cas de molécules en solution. Si les moments dipolaires initiaux ne bougent pas (par exemple si les molécules sont figées), la lumière émise par l'échantillon sera toujours polarisée. Si les molécules sont libres de tourner dans la solution, les moments dipolaires finaux, après un certain temps, auront tous tourné d'un angle différent, ce qui a pour effet de générer de la lumière non polarisée.

Une façon simple de calculer la mémoire de polarisation en fonction du temps est d'utiliser la fonction d'anisotropie $r(t)$ définie comme :

$$r(t) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (2.1)$$

où I_{\parallel} et I_{\perp} sont les intensités de la PL en fonction du temps parallèle et perpendiculaire, respectivement, à la polarisation du laser incident. Une anisotropie de $r=0$ implique une perte complète de la polarisation incidente et $r=1$ implique aucune perte. Le dénominateur de l'équation 2.1 correspond à l'intensité totale de la PL. Pour le voir, on peut se référer à la figure 2.15 qui montre une molécule linéaire dans un système de coordonnées cartésiennes. On suppose qu'elle fait un angle θ avec l'axe z et un angle ϕ avec l'axe y .

L'intensité de la PL émise selon un axe du système de coordonnées est proportionnelle au carré de la projection du moment dipolaire de transition sur cet axe. Pour une molécule linéaire, le moment dipolaire de transition est aligné parallèlement à la molécule ([26]). On voit facilement que la somme des trois projections vaut 1, de telle sorte que toutes les molécules dans le système émettent de la lumière avec le même poids statistique, peu importe leurs orientations relatives. Si on suppose maintenant un système possédant une symétrie axiale autour de l'axe z (pas de dépendance en ϕ), les composantes I_x et I_y sont en moyenne égales, de telle sorte que l'intensité totale s'écrit $I_T = I_{\parallel} + 2I_{\perp}$. La distribution des moments dipolaires de transition après photoexcitation est toujours axisymétrique à la polarisation du laser incident, ce qui justifie l'usage de

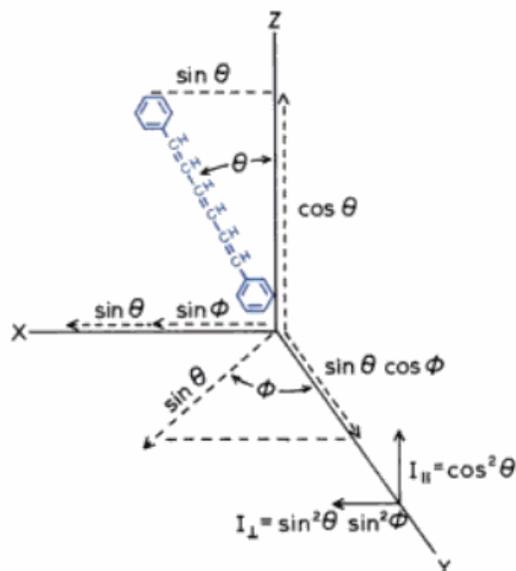


Figure 2.15 – Représentation d’une molécule linéaire dans un système de coordonnées. Les projections du moment dipolaire de transition sont en pointillés sur les axes principaux. Tiré de [26].

l’équation 2.1.

2.2.3.2 Exemple de calcul

L’anisotropie au temps zéro (juste après l’excitation optique) est une grandeur physique qui dépend uniquement de la distribution des molécules dans l’échantillon sondé. Nous allons ici dériver théoriquement la valeur de l’anisotropie initiale pour un système idéal composé de chromophores (molécule linéaire dont le moment dipolaire est parallèle à son axe) orientés aléatoirement dans l’espace avec une répartition uniforme dans l’échantillon. Puisque la probabilité d’exciter un chromophore dépend seulement de l’angle θ qu’il fait avec la polarisation du champ électrique incident (voir équation 1.9), la population totale de chromophores excités sera axisymétrique à la polarisation du laser. On suppose également que les chromophores demeurent statiques après l’excitation laser, c-à-d qu’on empêche tout mécanisme de dépolarisation ultra-rapide. Le but de cet exercice est d’avoir en tête une valeur maximale théorique de l’anisotropie de fluorescence dans le cas le plus idéal qu’il soit afin d’avoir un point de comparaison

solide pour nos résultats expérimentaux.

Puisque l'intensité de la PL selon un axe est proportionnelle au carré de la projection du moment dipolaire de transition sur cet axe, on peut écrire que, pour un chromophore donné (voir figure 2.15) :

$$I_{\parallel}(\theta, \phi) = \cos^2(\theta) \quad (2.2)$$

$$I_{\perp}(\theta, \phi) = \sin^2(\theta) \sin^2(\phi). \quad (2.3)$$

On cherche l'intensité de la PL totale émise par tous les chromophores. Il faut donc calculer la valeur moyenne de ces intensités sur les deux angles. La moyenne de $\sin^2(\phi)$ de 0 à 2π vaut $\frac{1}{2}$ puisque la distribution ne dépend pas de ϕ . On peut donc écrire :

$$I_{\parallel}(\theta) = \cos^2(\theta) \quad (2.4)$$

$$I_{\perp}(\theta) = \frac{1}{2} \sin^2(\theta). \quad (2.5)$$

Pour effectuer la moyenne sur θ , il faut connaître la distribution des moments dipolaires dans l'espace avant la photoexcitation. Dans le cas d'une distribution complètement aléatoire, le nombre de chromophores entre θ et $(\theta + d\theta)$ est proportionnel (facteur k) à l'élément de surface couvert par un sphère entre $(\theta + d\theta)$ et vaut $\sin(\theta)d\theta$. La probabilité de générer un chromophore excité est de $\cos^2(\theta)$ de telle sorte que la distribution de chromophores excités $f(\theta)$ s'écrit :

$$f(\theta) = k \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta. \quad (2.6)$$

Nous pouvons maintenant calculer la moyenne sur θ en utilisant la fonction $f(\theta)$ comme poids statistique. On obtient que :

$$I_{\parallel} = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^4(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{2\pi} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta} = \frac{3}{5} \quad (2.7)$$

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) d\theta}{\int_0^{2\pi} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta} = \frac{1}{5} \quad (2.8)$$

En utilisant la définition de l'anisotropie 2.1, on trouve que :

$$r(0) = \frac{\frac{3}{5} - \frac{1}{5}}{\frac{3}{5} + 2\frac{1}{5}} = \frac{2}{5} = 0.4 \quad (2.9)$$

Ainsi, dans un système où les chromophores sont alignés aléatoirement dans l'espace de façon uniforme et en supposant que tout reste statique après la photoexcitation, on s'attend à mesurer une valeur initiale d'anisotropie de 0.4.

2.2.3.3 Méthode expérimentale

Le montage de l'expérience de l'anisotropie de fluorescence est conceptuellement simple. Il suffit de mesurer les composantes parallèles et perpendiculaires à la polarisation du laser incident en fonction du temps. Pour recueillir l'évolution temporelle de chaque composante, on utilise l'expérience de PLRT en TCSPC décrite précédemment. Étant donnée la nature de l'équipement utilisé pour l'expérience de TCSPC, il nous est impossible de recueillir simultanément les courbes temporelles I_{\parallel} et I_{\perp} . Il faut prendre les deux mesures séparément.

La façon usuelle de procéder est de placer un polariseur devant le spectromètre qui sélectionne la composante voulue. Toutefois, l'efficacité du spectromètre trivista n'est pas la même selon la polarisation de la lumière récoltée. Il est environ 5 fois plus efficace en polarisation verticale qu'horizontale. Pour obtenir les bonnes valeurs relatives d'intensité entre les deux composantes, il faudrait mesurer avec soin la différence d'efficacité du système à chaque mesure. Pour contrer cette problématique, on laisse le polariseur devant le spectromètre en position verticale et on change plutôt la polarisation du laser incident pour obtenir les deux composantes. On utilise une lame $\frac{\lambda}{2}$ accordable

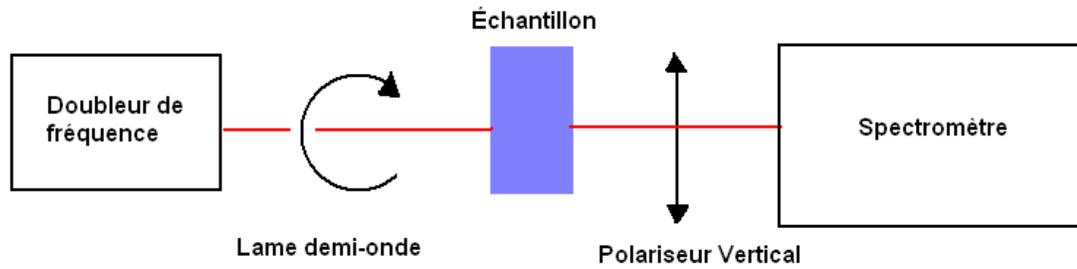


Figure 2.16 – Montage de l'expérience de l'anisotropie. Se référer aux figures 2.8 et 2.13 pour voir l'ensemble des appareils et la section de TCSPC. La ligne rouge représente le trajet optique.

en longueur d'onde qu'on place à la sortie du doubleur de fréquence. Il est important de s'assurer que l'intensité du laser ne change pas entre les polarisations horizontale et verticale. La figure 2.16 schématise le montage de l'expérience.

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU SEXITHIOPHÈNE

Le chapitre suivant présente les propriétés physiques du matériau étudié lors du projet de maîtrise : le sexithiophène. Nous allons tout d'abord décrire l'architecture de la molécule ainsi que les propriétés structurales de l'agrégat qu'il forme, puis nous présenterons les mesures effectuées par le groupe de recherche de Carlos Silva qui ont donné naissance au présent projet. Les mesures spectrales et temporelles présentées nous permettent de comprendre la dynamique de séparation de charges dans le sexithiophène donnant lieu à un état émetteur (excitons liés) et un état sombre (excitons à transfert de charges) qui contribuent à modéliser le profil de la luminescence du matériau.

3.1 Architecture de la molécule

La molécule étudiée lors du projet est le sexithiophène, un oligomère constitué de 6 anneaux de thiophènes encapsulés dans un groupe d'oligo-oxyde d'éthylène dans une solution de 10^{-4} M de n-butanol anhydre. La formule chimique est présentée à la figure 3.1.

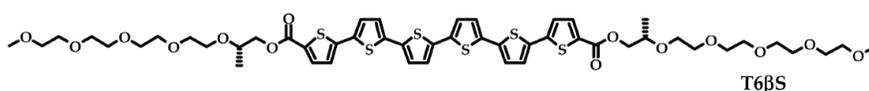


Figure 3.1 – Structure chimique d'une molécule de sexithiophène. L'élément central est un groupement de 6 anneaux de thiophène. Pour rendre la molécule soluble, des chaînes d'oligo(oxyde d'éthylène) sont rajoutées aux extrémités.

L'intérêt d'étudier le sexithiophène est qu'il forme un agrégat supramoléculaire de type H lorsque placé dans un solvant semi-polaire [27]. Dans le cas de ce projet, le solvant utilisé est du n-butanol anhydre. Afin de minimiser leur énergie, les molécules s'empilent de façon cofaciale lorsque la température est inférieure à $T_c = 313 \pm 12$ K (pour une concentration de 2.6×10^{-5} mol/L). Pour $T > T_c$, l'énergie thermique est trop grande pour permettre la formation d'agrégats. À cause du groupement CH₃ qui est hors du

plan de la molécule, il y a interaction entre ce groupement et la molécule voisine ce qui a pour effet de tourner la molécule d'un petit angle. Ainsi, la structure de l'agrégat est hélicoïdale, tel que présenté à la figure 3.2. Des calculs récents ont montré que l'angle entre les molécules est de $2^\circ \pm 1^\circ$ et qu'il y a en moyenne une centaine de molécules par agrégat [28].

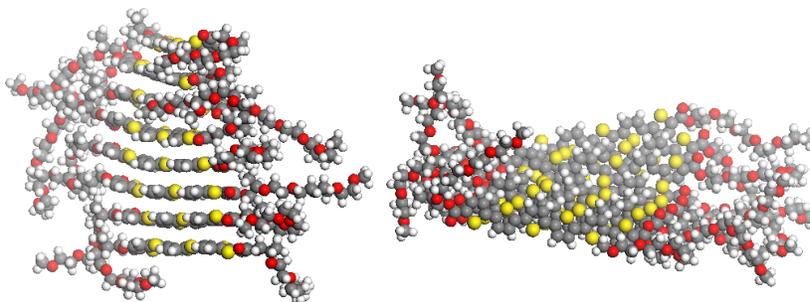


Figure 3.2 – Résultat d'une simulation de dynamique moléculaire montrant la structure d'un agrégat de sexithiophène possédant une structure chirale. Image fournie par David Beljonne.

Les molécules en solution ont été synthétisées par W. J. Feast, O. Henze et A. F. M. Kilbinger à Durham University et purifiées par A. P. H. J. Schenning et M. Wolfs à Eindhoven University [27, 29]. Dans le cadre de ce projet, nous avons étudié des films minces préparés par séchage de gouttelletes sur une lamelle de verre (méthode dropcast en anglais). Le procédé consiste à laisser sécher une mince pellicule de solution, qui a été déposée goutte par goutte sur une lame de verre, sous une atmosphère de solvant.

3.2 Couplage intermoléculaire

Plus un système moléculaire complexe est désordonné, moins les propriétés de transport de charge seront efficaces. Si on désire accroître le potentiel optoélectronique d'un système moléculaire, il faut l'ordonner de telle sorte que la délocalisation des charges soit optimale. Pour ce faire, il faut un bon couplage entre les orbitales des différentes molécules. Le couplage est fort lorsque l'énergie d'interaction intermoléculaire J est plus grande que l'énergie de réorganisation interne λ des molécules. En plus de l'effet de couplage électronique, le désordre structural joue également un rôle important dans

les propriétés de transport. Une façon simple de mesurer le désordre est d'observer des émissions de fluorescence qui devraient être interdites en théorie. Plus ces émissions sont importantes par rapport à d'autres émissions non-interdites, plus on peut estimer le désordre structural important. Dans le cas d'un agrégat moléculaire cofacial tel que le sexithiophène, nous avons vu précédemment que la transition $0 \rightarrow 0$ est interdite.

3.3 Photoluminescence du sexithiophène

La figure 3.3 présente un spectre de photoluminescence du sexithiophène. On observe la progression vibronique tel que stipulé par la loi de Franck-Condon (voir section 1.5.2). Puisque le sexithiophène forme un agrégat H, on s'attend à ne pas observer la transition de plus haute énergie $0 \rightarrow 0$ à 2,18 eV. Toutefois, l'empilement n'est pas parfaitement cofacial (il y a un angle chiral de 2° entre les molécules), ce qui permet d'observer faiblement cette transition. On observe aussi les transitions $0 \rightarrow 1$ à 2,02 eV, $0 \rightarrow 2$ à 1,84 eV et $0 \rightarrow 3$ à 1,66 eV. Toutes ces transitions sont séparées de 0.18 eV. Le fait d'observer une équidistance entre les pics est directement lié à une transition vibronique. À la température de la pièce, il y a décalage de ces pics de 10 meV vers les hautes énergies. Ceci s'explique par le fait qu'à haute température l'énergie thermique perturbe la structure des molécules ce qui augmente le décalage énergétique de la transition électronique (voir [30] pour une explication détaillée). Par conséquent, toutes les transitions vibroniques sont décalées du même facteur.

Silva et coll. [31] ont démontré que le ratio S_R de l'intensité intégrée en fréquence de la PL du pic $0 \rightarrow 0$ (S^{0-0}) sur celle du pic $0 \rightarrow 1$ (S^{0-1}) donne une bonne mesure du désordre énergétique dans l'échantillon. Si le rapport est nul, tous les agrégats sont de type H et il n'y a aucune déformation structurelle. Plus le rapport augmente, plus le désordre est important. Si le rapport est supérieur à 1, cela implique que l'agrégat est davantage de type J que de type H. Toutefois, dans le cas du sexithiophène, la chiralité intrinsèque des agrégats H autorise faiblement la transition $0 \rightarrow 0$, ce qui ne nous permet pas de mesurer directement le désordre énergétique. Jenny Clark et coll. [32] ont

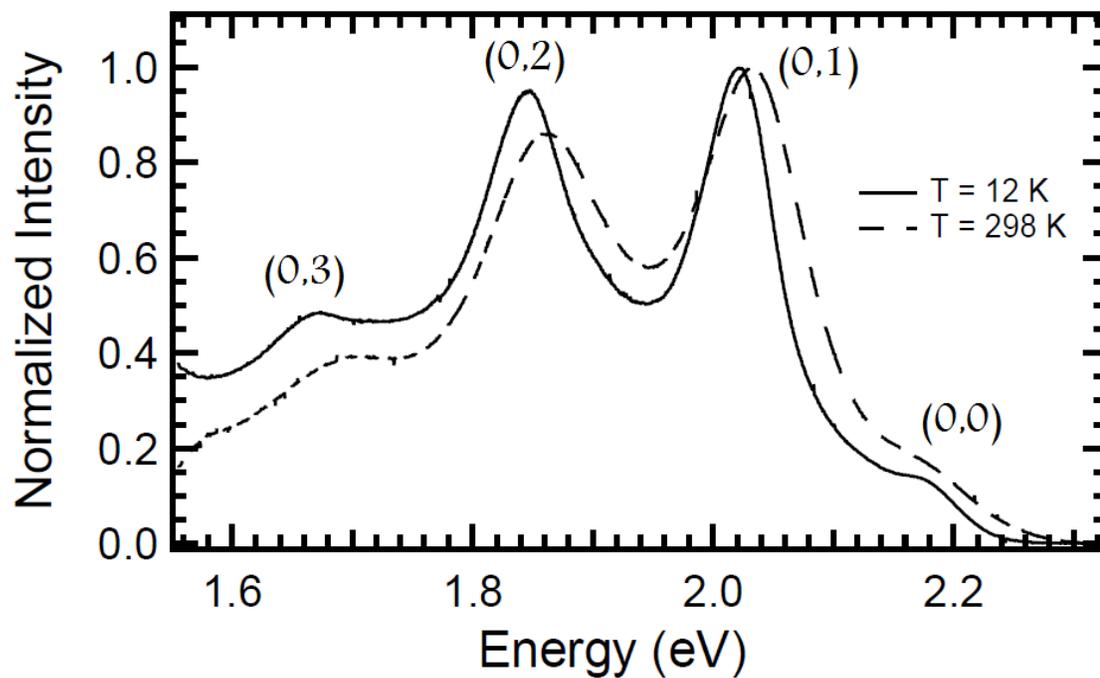


Figure 3.3 – Spectre de photoluminescence d'un film de sexithiophène intégré temporellement sur 40ms. L'énergie d'excitation est à 2,64 eV (470nm). La courbe pleine est à 12K et en pointillé à 298K. Les transitions vibroniques sont identifiées. Mesure effectuée par Sophia Hayes.

mesuré une valeur de $J \approx 100$ meV pour le sexithiophène, ce qui est du même ordre de grandeur que l'énergie intramoléculaire λ . Le sexithiophène entre ainsi dans la catégorie des matériaux dits à couplage intermédiaire. De plus, une comparaison avec des calculs quantiques montre que le spectre de PL est associé à des excitons de type Frenkel autopiégés (voir section 1.4.4) possédant un centre de masse très localisé [33].

3.4 Dynamique de la photoluminescence

Des mesures en PLRT sur une plage temporelle de $10\mu\text{s}$ ont permis de comprendre les mécanismes physiques de la création des porteurs de charges lors de la photoexcitation du sexithiophène. La figure 3.4 présente des mesures effectuées par Jean-François Glowe. On observe deux régimes distincts de décroissance temporelle de la luminescence. Sur les premières 100 nanosecondes, la dynamique est quasi exponentielle avec un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde associé à la recombinaison radiative des excitons Frenkel autopiégés. Cette valeur de temps est en accord avec celles généralement mesurées pour des oligomères conjugués [34].

Dans la région des longs temps (100ns et plus), la dynamique n'est plus exponentielle. On observe plutôt un comportement du type exponentielle étirée donné par :

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (3.1)$$

Où I est l'intensité de la PL, t le temps, β et τ des paramètres libres. Avec un ajustement simple on obtient $\tau=(300\pm 50)\text{ns}$ et $\beta=0.5$. L'équation 4.2 est tracée en pointillés sur la figure 3.4, on observe que l'accord est très bon. Ce résultat est très surprenant puisqu'en général la luminescence retardée suit plutôt une loi de puissance dans la plupart des oligomères conjugués [35],[36],[37],[38].

Le spectre de photoluminescence retardée (sur la plage de 600ns et plus, voir figure 3.5) est identique à celui présenté à la figure 3.3. Ceci implique que le niveau émetteur est le même en tout temps. De plus, la décroissance temporelle de la PL ne dépend pas

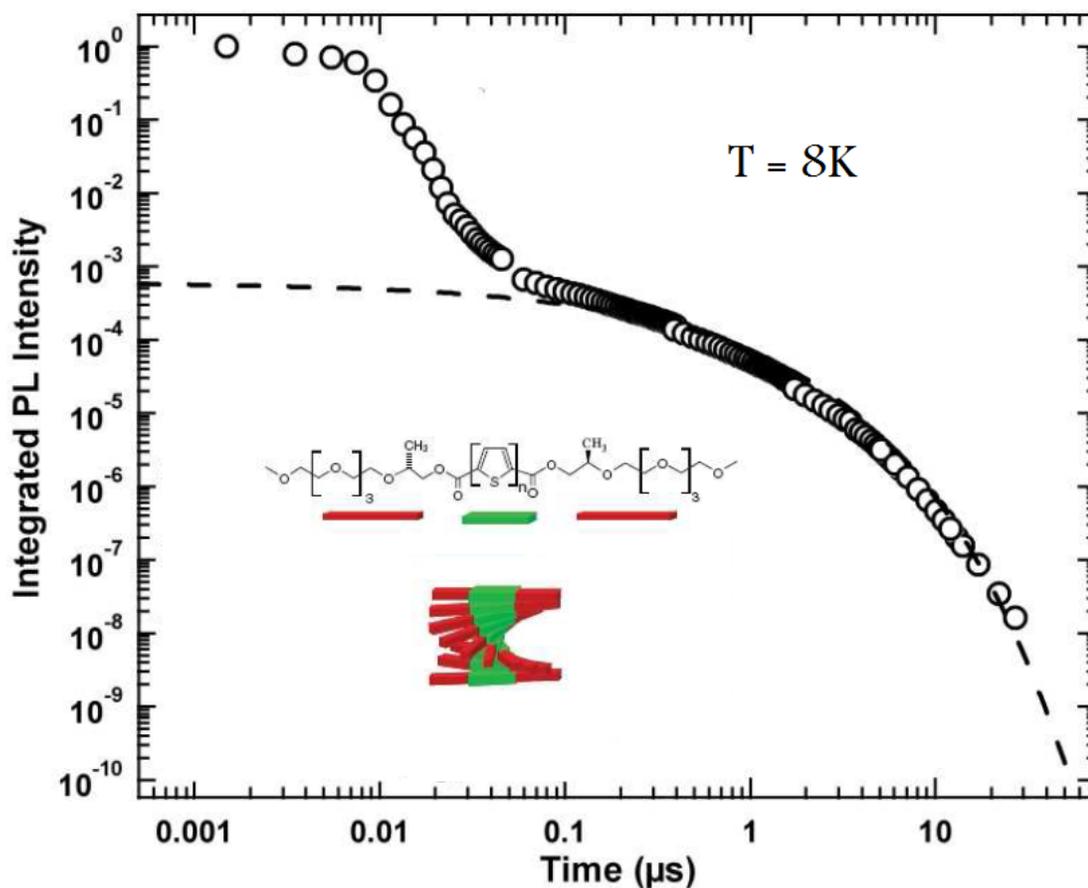


Figure 3.4 – Photoluminescence résolue en temps et spectralement intégrée pour un film de sexithiophène à 8K. Les cercles noirs représentent les données expérimentales et la courbe en pointillés un modèle d'exponentielle étirée donné par l'équation 4.2 avec $\beta=0.5$ et $\tau=300\text{ns}$. On voit aussi en bas à gauche la molécule de sexithiophène ($n=6$) et une schématisation de l'agrégat supramoléculaire hélicoïdal. L'excitation est à $2,64\text{eV}$ (470nm). Mesure effectuée par Jean-François Glowe

de la température pour notre échantillon (voir [39]).

La dynamique de recombinaison à long temps ne peut donc pas provenir de processus bimoléculaires (charges séparées se rencontrant au hasard), car ceux-ci sont activés thermiquement et dépendent fortement de la température [37]. L'exciton ne se sépare donc pas en charges libres de diffuser après sa photogénération. L'explication la plus plausible est la suivante :

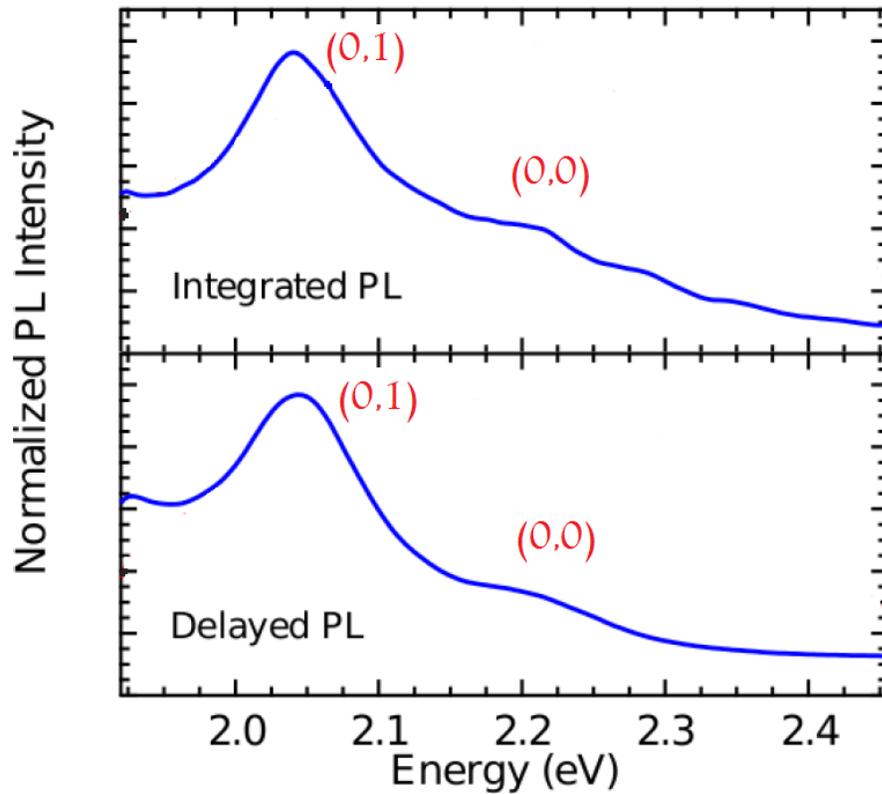


Figure 3.5 – Photoluminescence intégrée en temps (haut) et retardée (600ns après l'excitation) pour le sexithiophène à 8K. Figure réalisée par Jean-François Glowe.

- Les photons incidents génèrent plusieurs excitons libres de types Frenkel ;
- Une grande portion d'entre eux vont s'autopiéger ;
- Une faible portion aura un caractère à transfert de charge (CTX) ;
- Les excitons autopiégés se recombinent radiativement avec un temps de vie de l'ordre de 1 ns ;
- Les excitons à transfert de charge relaxent dans le matériau ;
- Il y a une distribution de rayons des excitons à transfert de charge, donc une distribution de temps de relaxation ;

- Les excitons à transfert de charge se recombinaient par effet tunnel en excitons autopiégés avec une distribution de temps de recombinaison, puis se recombinaient radiativement.

Le rapport de la photoluminescence intégrée de la section à long temps sur la photoluminescence intégrée totale nous indique que le branchement en excitons à transfert de charge est d'environ 5%. C'est-à-dire que 5 photons sur 100 génèrent un exciton à transfert de charge tandis que les 95 autres produisent des excitons de Frenkel autopiégés. La figure 3.6 résume les mécanismes décrits dans cette section.

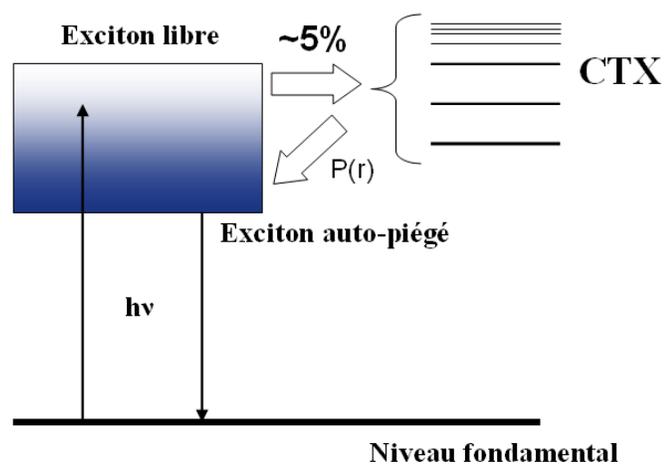


Figure 3.6 – Schématisation des mécanismes de photogénération d'excitons dans le sexithiophène. Excitation verticale d'une paire électron-trou vers la bande de l'exciton libre suivie par un branchement vers un état de Frenkel autopiégé (rendement de 95%) ou d'un état à transfert de charge CTX (5%). Il y a une distribution $P(r)$ des rayons des CTX qui cause une distribution du temps de relaxation.

3.5 Résumé

Lorsqu'un photon excite un agrégat de sexithiophène, il y a génération de deux types d'espèces. D'une part, des excitons Frenkel autopiégés qui se recombinaient très rapidement et, d'un autre côté, des excitons à transfert de charges fortement localisés sur 2 ou 3 molécules seulement qui relaxent avec une distribution de temps de vie vers un

état de Frenkel. Le couplage intermoléculaire de l'agrégat étant classé dans le régime intermédiaire, on devrait s'attendre à observer une meilleure délocalisation des charges. Toutefois, le désordre énergétique du milieu et la forte interaction électrons-phonons contraignent les excitations à se localiser fortement ce qui contribue à diminuer la mobilité des porteurs.

Dans le cadre de ce projet, nous avons voulu observer directement la migration des excitons après leur génération afin de corroborer les précédentes conclusions. Pour y parvenir, nous avons effectué des mesures d'anisotropie de fluorescence qui nous donnent de l'information sur la dépolarisation des excitations, ce qui est directement relié à leur diffusion. Le chapitre suivant traite en détail de cette expérience.

CHAPITRE 4

ANISOTROPIE DE FLUORESCENCE DU SEXITHIOPHÈNE

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors du projet. L'échantillon étudié est un film de sexithiophène en phase supramoléculaire, tel que discuté dans le chapitre précédent. Nous avons tout d'abord caractérisé l'échantillon par des mesures de photoluminescence afin de nous assurer de sa qualité. Des mesures de PLRT en TCSPC ont été effectuées, mais des modifications au montage présenté au chapitre 2 ont été nécessaires afin de tenir compte des fluctuations temporelles causées par le laser.

Les mesures d'anisotropie de fluorescence sont très difficiles à effectuer expérimentalement. On s'intéresse à mesurer une faible variation d'intensité de PL entre deux mesures, en fonction du temps. Pour obtenir une anisotropie concluante, il est nécessaire d'avoir une très grande stabilité des paramètres expérimentaux. Une petite fluctuation de l'intensité du laser incident se traduit par une anisotropie non pertinente. Il faut que les intensités relatives pertinentes soient maintenues sur 5 ordres grandeur en fonction du temps, ce qui exige de la part de l'expérimentateur un bon contrôle de tous les paramètres de l'expérience. Durant la maîtrise, plusieurs ajustements ont dû être effectués au montage expérimental afin d'obtenir la stabilité requise, ce qui a nécessité un certain temps. Les modifications les plus importantes sont présentées dans ce chapitre.

Après maintes tentatives et plusieurs essais infructueux, l'expérience a finalement pu être mise sur pied afin de procéder à des mesures d'anisotropie de fluorescence reproductibles et concluantes. Celles-ci nous ont permis d'observer la dynamique de dépolarisation des excitons dans l'agrégat moléculaire. Un modèle d'équations différentielles à temps de vie constants permet de reproduire les principales caractéristiques mesurées de l'anisotropie.

4.1 Paramètres expérimentaux

Cette section montre la totalité des paramètres expérimentaux des mesures présentées dans ce chapitre.

Paramètres du faisceau laser exciteur

La sortie du MIRA est réglée à 800 nm en mode continu (76 MHz) avec une puissance de sortie de 1,3W. Le laser est ensuite envoyé dans le pulse-picker qui règle le taux de répétition à 4,75 MHz à une puissance de sortie de 25 mW, puis dirigé vers le doubleur de fréquence qui produit un faisceau laser de 400 nm de longueur d'onde à une puissance de 0,3 mW. Au point focal, la taille du faisceau laser est estimée à 50 μm pour la demi-largeur à 1/e de l'intensité maximale.

Paramètres du spectromètre

Le spectromètre trivista a été utilisé en mode additif double avec les étages 2 et 3. Les fentes d'entrée et de sortie sont fixées à 1,5 mm d'ouverture et la fente intermédiaire entre les deux étages à 2 mm. Pour les mesures de photoluminescence, les réseaux utilisés sont les 1100 Tr/mm à l'ordre 3 (étage 2) et 1200 Tr/mm à l'ordre 2 (étage 3). Pour les mesures de PLRT, les réseaux utilisés sont les 1100 Tr/mm à l'ordre 1 (étage 2) et 900 Tr/mm à l'ordre 2 (étage 3).

Paramètres du compteur de photon Pour avoir un bon ratio signal/bruit, le discriminateur du compteur de photons est réglé à -40 mV. Pour les mesures de photoluminescence, le compteur de photon intègre le nombre de compte reçu en une seconde, pour chaque longueur d'onde du spectre.

Paramètres du montage de TCSPC

Pour les mesures de PLRT, le signal STOP du TCSPC provient du déclenchement d'une photodiode rapide placée à la sortie du pulse-picker et est envoyé directement au TAC, en passant par un CFD. La tension appliquée aux bornes du PMT est de -2000 V. Le signal sortant du PMT est amplifié d'un facteur 25 puis envoyé aux CFD, dans un délai

électronique variable puis dans le TAC, réglé à une fenêtre de 200x1 ns. Les mesures sont acquises pendant 200 secondes et normalisées par la valeur moyenne de l'intensité du laser mesurée par le picoampèremètre. On se limite à des mesures de 200 secondes afin de limiter l'effet des fluctuations lentes du laser sur la normalisation des courbes.

Température de l'échantillon

Les températures étudiées dans le cadre de ce projet sont 293K et 14K. L'isolation du cryostat est maintenue sous vide via une pompe à diffusion (vide de 10^{-6} mbar) et le refroidissement s'effectue par un doigt froid, tel que discuté au chapitre 2.

Paramètres des mesures d'anisotropie

Les mesures d'anisotropie ont été effectuées en plaçant un polariseur en polarisation verticale devant le spectromètre et en tournant une lame d'onde ajustable à la sortie du doubleur de fréquence. Le mode de polarisation parallèle est obtenu en plaçant la lame d'onde en polarisation verticale, et vice-versa.

4.2 Mesures de photoluminescence de l'échantillon de sexithiophène

La première étape du projet consiste à s'assurer que l'échantillon étudié est bien celui qu'on désire observer. Nous connaissons déjà le spectre de photoluminescence d'un film de sexithiophène en phase supramoléculaire (voir figure 3.3). Puisque l'échantillon a été préparé par Jean-François Glowe, notre spectre de PL mesuré devrait être identique, sauf si l'échantillon est endommagé ou impur. Nous avons effectué les mesures de PL à différentes températures (14K et 293K) pour les deux configurations de polarisations possibles de la PL : parallèle et perpendiculaire à l'excitation.

La figure 4.1 présente les spectres de photoluminescence normalisés par leurs maximums. Les mesures ont été acquises par le PMT et le trivista en mode additif double (réseaux 1100 Tr/mm HNIR et 1200 TR/mm HNIR, excitation à 400nm). On remarque que, pour chaque température, la dépendance spectrale des principaux pics est la même

pour les deux modes de polarisations. Ceci implique qu'il y a des mécanismes de dépolarisation, sans quoi la PL en polarisation perpendiculaire serait presque nulle. Tel que discuté précédemment, le fait d'augmenter la température décale la position des pics principaux vers les plus hautes énergies. De plus, des processus activés thermiquement élargissent les émissions à plus haute température (pièges thermiques, impuretés, défauts, phonons, etc). Les positions énergétiques des principaux pics sont identiques à celles de la figure 3.3 à basse température (0-0 à 2.18eV, 0-1 à 2.02eV). La transition 0-0 de l'exciton autopiégé est toujours présente et la transition 0-1 domine la figure. Toutefois, les répliques vibroniques de plus faibles énergies ne sont pas visibles ici.

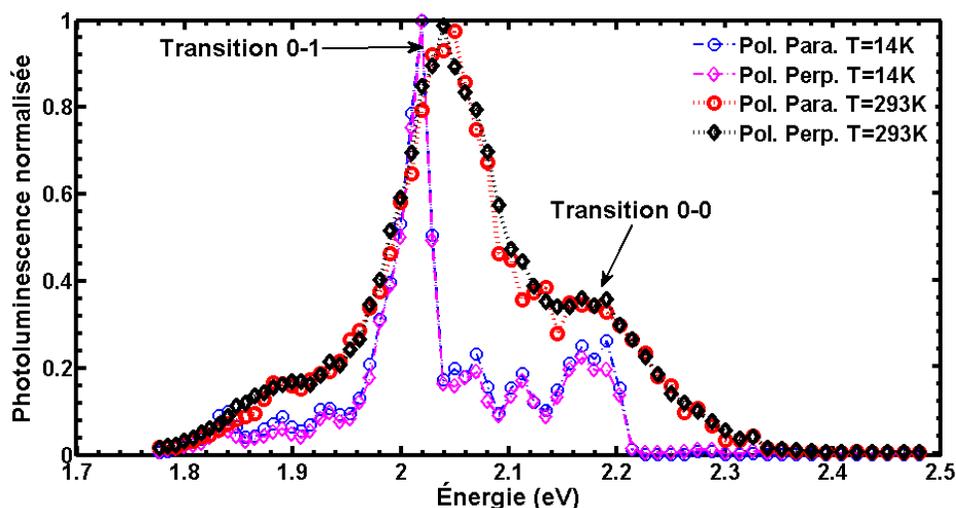


Figure 4.1 – Photoluminescence de l'échantillon de sexithiophène pour une excitation à 400nm (3,1 eV). Les courbes en rouge et noir sont à T=293K tandis que les bleu et violet à T=14K. Les données identifiées par des cercles correspondent à un configuration où la polarisation du laser est parallèle à la PL et celles identifiées par des losanges à la polarisation perpendiculaire. La PL a été recueillie par un PMT (1 seconde d'intégration par point) couplé au spectromètre TRIVISTA en mode additif double avec des réseaux de 1100 Tr/mm HNIR à l'ordre 3 et 1200 Tr/mm HNIR à l'ordre 2. Ces courbes ne sont pas corrigées spectralement (voir le texte).

On observe une série d'oscillations entre les transitions 0-0 et 0-1 à basse température. Nous avons deux hypothèses pour les expliquer. Étant donné que l'épaisseur de l'échantillon est relativement petite (quelques microns), il est possible qu'il se produise un effet de type Fabry-Pérot non négligeable. La lumière réfléchiée par les deux surfaces

de l'échantillon (interface air-échantillon et échantillon-verre), peut produire un patron d'interférence observable sur le spectre de PL. La séparation entre les oscillations est constante (environ 50meV), ce qui est typique des modes Fabry-Pérot [40]. Une façon simple de s'en convaincre serait d'effectuer une mesure d'absorption dans la plage spectrale de ces oscillations. L'absorbance du sexithiophène étant faible dans cette région [39], la luminescence ne serait pas favorisée. L'observation de ces oscillations en absorption serait une preuve de la présence de modes Fabry-Pérot. Il est aussi possible que les oscillations soient causées par le spectromètre. Toutefois, celles-ci ne sont pas observées dans la courbe de réponse. Puisque le but du présent projet est d'étudier la dynamique temporelle, ce bruit dans nos données n'est pas problématique. Les mesures de la figure 4.1 ne sont pas corrigées spectralement par la fonction de réponse présentée à la section 2.1.2.4. Pour les énergies inférieures à 2eV, l'intensité du signal de la lampe de calibration chute rapidement, ce qui rend l'acquisition de la courbe de réponse difficile sur cette plage spectrale. Puisque nous désirons concentrer nos efforts sur les mesures résolues en temps, nous allons donc nous limiter aux spectres non corrigés. Les intensités relatives des différents pics ne sont donc pas les bonnes, mais puisque la fonction de réponse est lisse et monotone, la correction spectrale ne joue pas un rôle important sur la position énergétique des pics. Dans le cadre de ce projet, on veut simplement s'assurer que les principales émissions soient aux bonnes énergies, pour se convaincre que l'échantillon n'est pas endommagé.

4.2.1 Observation de la réplique vibronique à plus basse énergie

La figure 4.2 montre un spectre de PL à $T=14\text{K}$ sans polariseur pour une autre configuration des réseaux du spectromètre. Les données sont obtenues avec les réseaux 1100 Tr/mm à l'ordre 1 (étage 1) et 900 Tr/mm HNIR à l'ordre 1 (étage 2). On observe toujours les transitions 0-0 et 0-1, mais cette fois la sensibilité différente du spectromètre nous permet de voir la réplique vibronique 0-2, à la même position énergétique que ce qui a été mesuré précédemment à $\sim 1,83\text{eV}$ (figure 3.3). Cette mesure nous confirme que l'échantillon n'est pas rempli d'impuretés et qu'il n'est pas endommagé. Les propriétés

spectrales de notre échantillon sont identiques à celles obtenues précédemment, ce qui nous permet d'aller mesurer la dynamique temporelle de la luminescence en sachant exactement de quel système il s'agit.

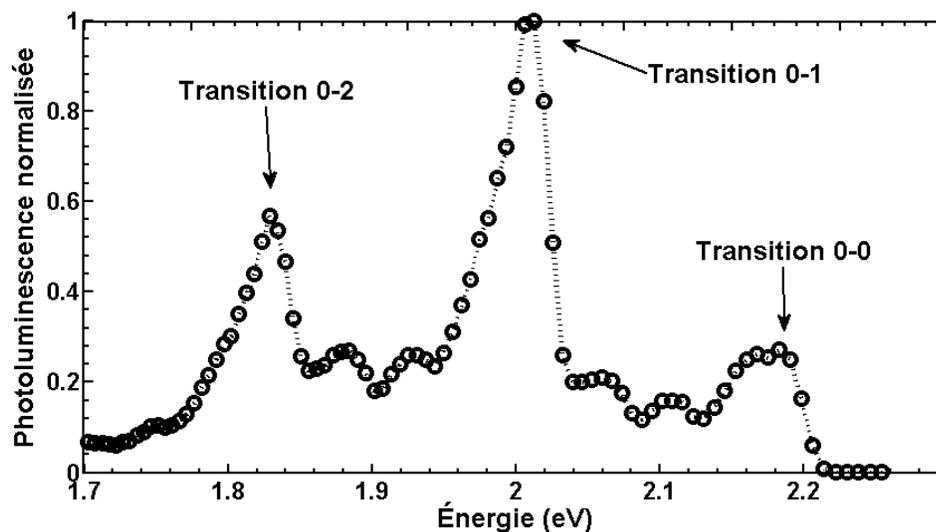


Figure 4.2 – Photoluminescence de l'échantillon de sexithiophène pour une excitation à 400nm (3,1 eV) à une température de $T=14\text{K}$. La PL a été recueillie par un PMT (1 seconde d'intégration par point) couplé au spectromètre TRIVISTA en mode additif double avec des réseaux de 1100 Tr/mm HNIR et 900 Tr/mm HNIR, les deux étages à l'ordre 1. La meilleure sensibilité du spectromètre à basse énergie dans cette configuration permet d'observer la réplique vibronique à $\sim 1,83\text{eV}$. Ces courbes ne sont pas corrigées spectralement (voir le texte).

4.3 Dynamique temporelle de la photoluminescence

Nous présentons ici les résultats de la dynamique temporelle de l'émission principale du sexithiophène, soit la recombinaison radiative des excitons autopiégés. À haute température, la dynamique est très rapide puisque les porteurs de charges rencontrent plusieurs pièges activés thermiquement, notamment des impuretés ou des phonons. Au contraire, à basse température, l'émission est beaucoup plus lente et possède un comportement de type exponentiel sur une plage de 100ns. Passé cette fenêtre temporelle, le profil de la PLRT est contrôlé par les excitons à transfert de charges, qui se recom-

binent par effet tunnel en excitons autopiégés. Cette dynamique a un comportement de type exponentielle-étirée et est présentée au chapitre précédent. Cette section présente également les divers problèmes rencontrés lors de la mise en place de l'expérience.

4.3.1 Variations de la réponse instrumentale

Avant de rendre le système de TCSPC fonctionnel, il a été nécessaire d'effectuer plusieurs ajustements afin de rendre l'expérience compatible aux mesures d'anisotropie de fluorescence. Ce type de mesure exige une très grande stabilité des instruments, puisqu'il faut calculer la différence entre deux courbes de PLRT. Il est donc impératif d'obtenir des mesures absolues exactes ; une instabilité dans le laser exciteur se traduit par une grosse variation de l'anisotropie. Une façon de caractériser la stabilité du montage est d'observer la variation de la courbe de réponse instrumentale (IRF).

La figure 4.3 montre 4 courbes de IRF prises à intervalles de 60 secondes dans les mêmes conditions. Leur largeur à mi-hauteur est d'environ 1,2 ns pour l'échelle de 200 ns sur le TAC. On remarque que les amplitudes des courbes sont toutes différentes et qu'elles sont décalées. Un changement d'amplitude n'est généralement pas problématique et est associé à un changement de la puissance d'excitation. Une faible fluctuation à la sortie du MIRA se traduit par une forte variation de la puissance à la sortie du doubleur de fréquence, puisque la puissance de sortie dépend de processus non linéaires du cristal de LBO. Dans notre cas, il faut absolument éliminer ces fluctuations puisqu'elles rendent le calcul de l'anisotropie impossible. Tel que mentionné précédemment, on doit connaître les valeurs absolues des courbes de PLRT. Pour contrer ce problème, nous avons placé un picoampèremètre (modèle 6485 de la compagnie Keithley) à la sortie du doubleur de fréquence afin de mesurer les changements relatifs de la puissance d'une faible portion du laser déviée par une lame de verre sur une photodiode au silicium. Durant l'acquisition de la PLRT, on enregistre les valeurs du courant provenant de la photodiode, tel que décrit au chapitre 2. Les courbes de PLRT sont ensuite normalisées par la valeur moyenne des courants obtenus durant l'acquisition. Ainsi, d'une mesure à l'autre, on annule les effets de la variation de la puissance du laser ce qui nous permet d'obtenir

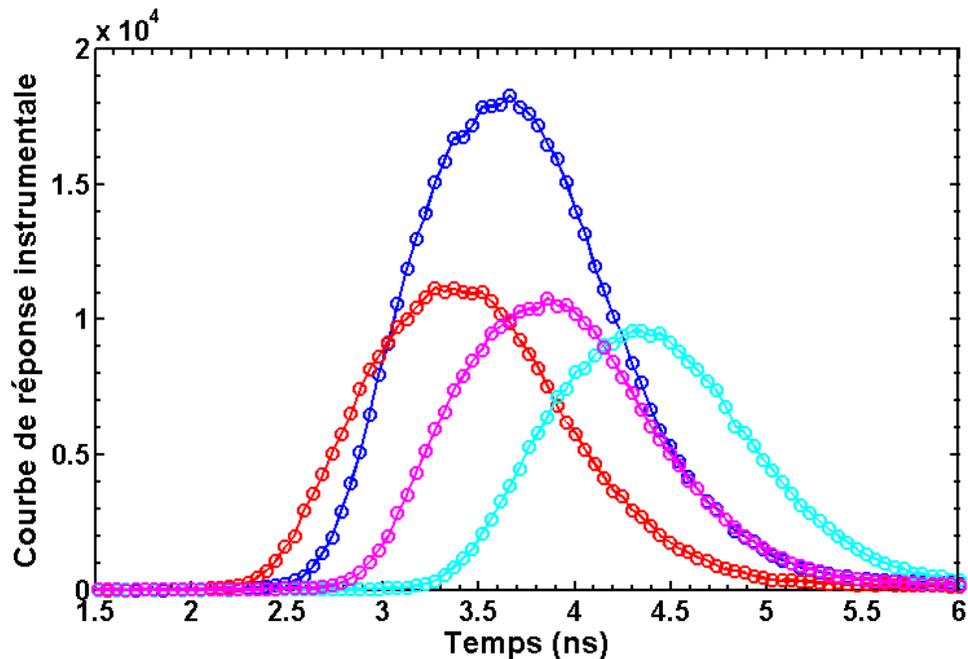


Figure 4.3 – Courbes de réponse instrumentale du système de PLRT en TCSPC. Les 4 courbes correspondent aux mêmes conditions expérimentales et ont été prises à 60 secondes d’intervalles avec le TAC réglé à une fenêtre de 200 ns. Les différences sont causées par des fluctuations du laser et un mal fonctionnement des discriminateurs du module électronique du système de TCSPC.

en toute confiance les valeurs absolues de la PLRT. De plus, pour corriger d’éventuels problèmes de fluctuations temporelles induites par le pulse-picker, nous avons placé une photodiode rapide à la sortie de ce dernier. Le signal produit par la diode est envoyé directement au TAC (via un CFD fonctionnel) et sert de signal de référence STOP (voir section 2.2.2.1). Le décalage temporel de la fonction de réponse est causé par un mal-fonctionnement des discriminateurs à fractions constantes (CFD) du module de TCSPC. Nous en sommes arrivés à cette conclusion lorsque nous avons décidé de changer pièce par pièce les appareils de l’expérience afin d’isoler le problème.

Tel que montré à la figure 4.4, le remplacement du CFD associé au signal provenant du PMT donne des courbes de réponses identiques en tout temps. Nous avons pris 11 courbes IRF à intervalles de 60 secondes. Cette fois-ci, grâce au picoampèremètre et

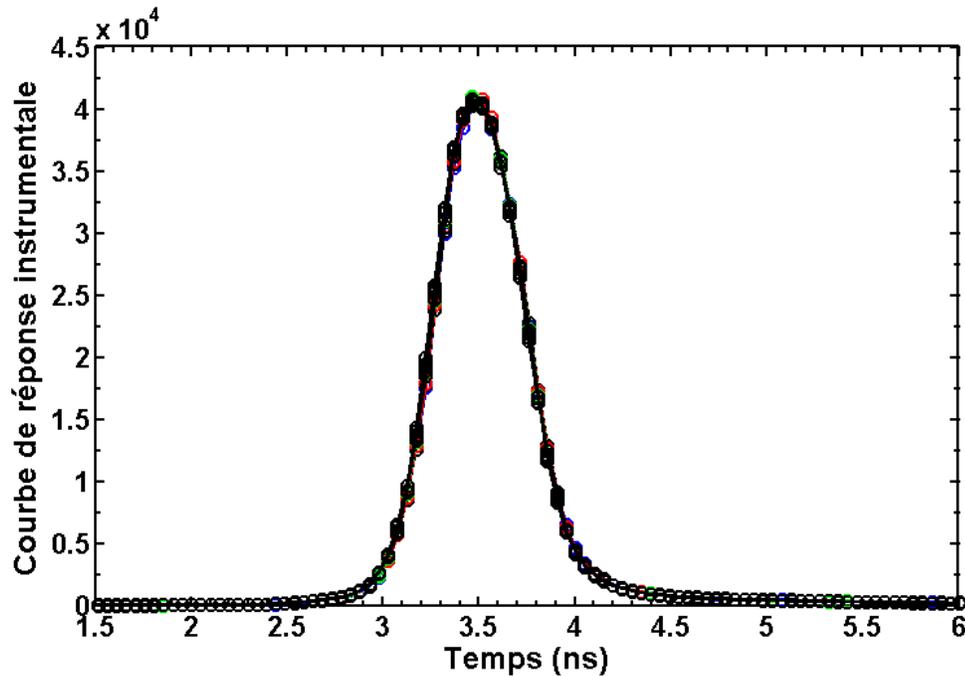


Figure 4.4 – Courbes de réponse instrumentale du système de PLRT en TCSPC. Les 11 courbes correspondent aux mêmes conditions expérimentales et ont été prises à 60 secondes d’intervalles avec le TAC réglé à une fenêtre de 200 ns. Contrairement à la figure 4.3, l’acquisition des données s’est faite avec un CFD en bon état.

au bon fonctionnement du nouveau CFD, les 11 courbes sont identiques. De plus, ce nouveau CFD rétrécit d’un facteur 2 la largeur à mi-hauteur de la référence, qui est maintenant à 0,6 ns pour l’échelle de 200 ns sur le TAC.

4.3.2 Évolution de la PLRT selon la température

La figure 4.5 montre la PLRT à deux températures différentes (14K et 293K) sur une plage du TAC de 50ns pour le pic de transition 0-1 à 616nm (2,01eV). Le temps de vie de la luminescence à haute température est d’environ 1,6ns comparativement à 5ns pour la PL à basse température. La fonction de réponse instrumentale est également tracée sur la figure à titre de comparaison. À la température de la pièce, la dynamique temporelle est très rapide puisqu’il y a beaucoup de canaux de recombinaison activés thermiquement. L’exciton Frenkel devient très mobile et rencontre beaucoup de sites

de recombinaison (impuretés, défauts, phonons) qui dominent la dynamique de la PL. Ce sont ces canaux qui sont responsables de l'élargissement du spectre de PL. À basse température, la majorité de ces processus sont inactifs puisque les excitons ne sont plus très mobiles. La dynamique de photoluminescence est alors contrôlée par le temps de vie radiatif des excitons autopiégés.

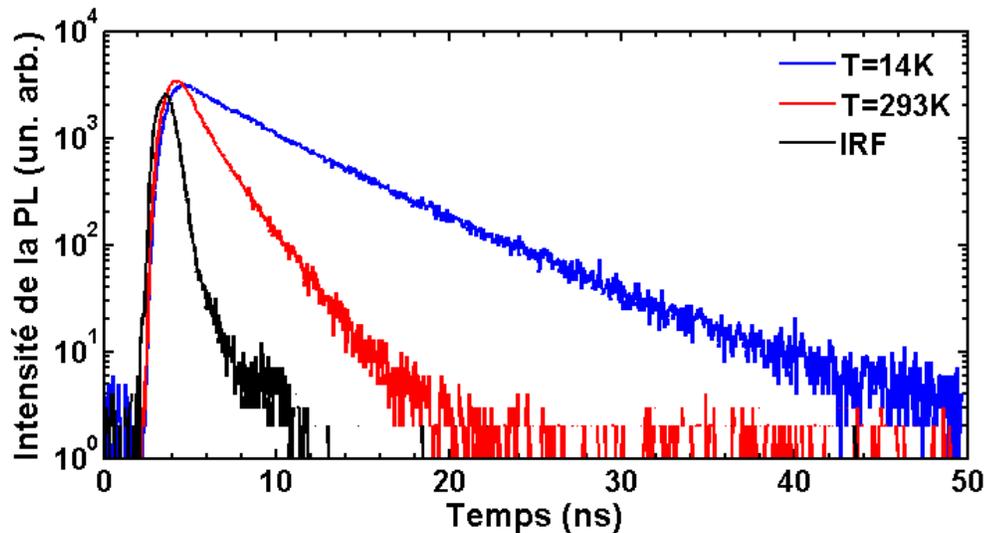


Figure 4.5 – PLRT du sexithiophène à 2,01eV (616nm) pour deux températures différentes. La courbe en bleue est à 14K, celle en rouge à 293K et la courbe noire est la réponse instrumentale. La fenêtre temporelle du TAC est de 50ns.

4.3.2.1 Anisotropie de la PL à haute température

La figure 4.6 montre la courbe d'anisotropie obtenue. Cette mesure a toutefois été effectuée avec le CFD défectueux, de telle sorte que les premières 5 nanosecondes (plage où la IRF se ballade) sont non pertinentes. Il faut se contenter du comportement asymptotique de l'anisotropie. On constate que la dépolarisation est très rapide, ce qui implique une très grande délocalisation des excitons dans l'agrégat. Ceux-ci se déplacent de site en site via des mécanismes de sauts (voir [41]) qui sont activés thermiquement. La mesure d'anisotropie de fluorescence nous permet d'observer qu'il y a une dépolarisation complète des excitons sur une période de 10 ns à haute température, ce qui signifie que la mobilité des porteurs est non négligeable. En effet, plus l'exciton se déplace le long

d'un agrégat, plus son moment dipolaire de transition tourne à cause de l'empilement hélicoïdal de la structure supramoléculaire.

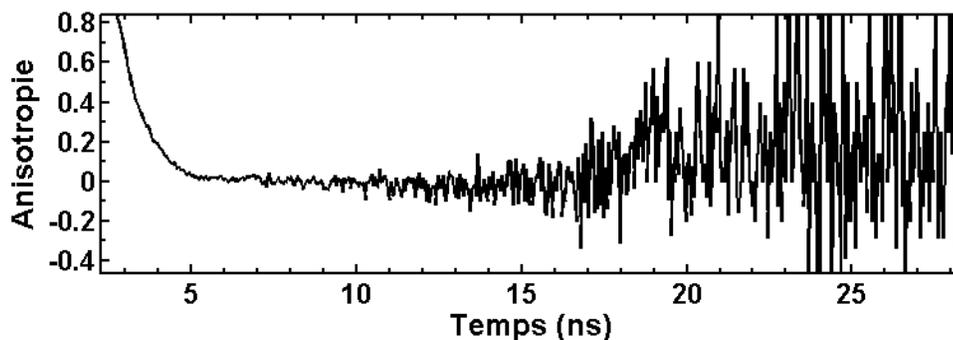


Figure 4.6 – Anisotropie de fluorescence du sexithiophène à $T=293\text{K}$ de l'émission à $2,01\text{eV}$ (616 nm). La mesure a été prise avec le CFD problématique, il faut se limiter au comportement asymptotique de la courbe.

4.3.3 Dynamique des excitons à basse température

4.3.3.1 PLRT selon la polarisation

La figure 4.7 montre la dynamique de la PL selon la polarisation relative de la lumière entre l'émission et l'excitation. À basse température, l'émission excitonique est beaucoup plus lente et possède un comportement quasi exponentiel avec un temps de vie de 5 ns sur une plage d'environ 50 ns . Passé cette fenêtre temporelle, le profil de la PLRT est contrôlé par les excitons à transfert de charges, qui se recombinent par effet tunnel en excitons autopiégés. Cette dynamique a un comportement de type exponentielle-étirée et est décrite au chapitre précédent.

On constate que l'intensité de la PL est toujours plus grande pour l'émission parallèle. Cela implique que les porteurs de charges conservent une fraction de la mémoire de polarisation sur la plage temporelle de la figure. La largeur à mi-hauteur de la IRF est d'environ $0,5\text{ ns}$ comparativement à un temps de vie de 5 ns pour la PL, de telle sorte que la déconvolution des données expérimentales n'est pas nécessaire tant qu'on ne s'intéresse pas à la dynamique de montée de la PL (sur les premières 2 ns). L'ajustement du

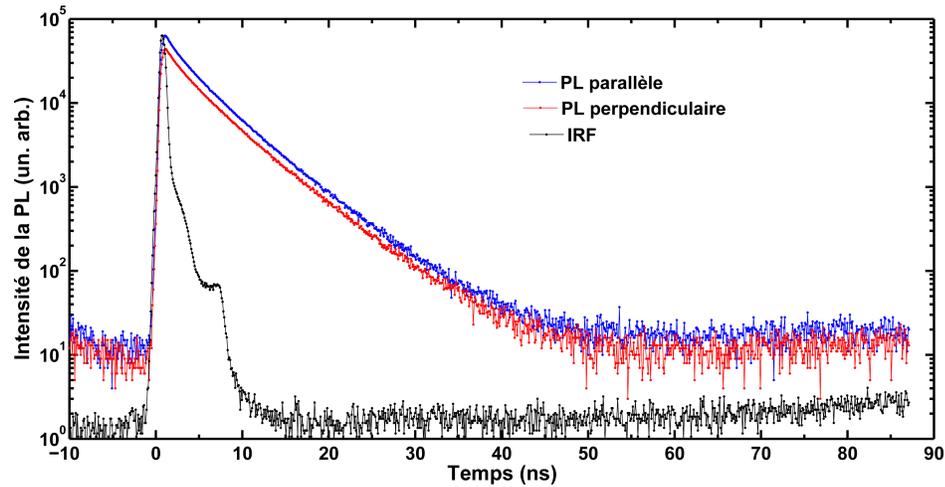


Figure 4.7 – PLRT du sexithiophène à $T=14\text{K}$ de l'émission à $2,01\text{ eV}$ (616 nm). La courbe bleue est le cas où les polarisations de l'émission et de l'excitation sont parallèles, et celle en rouge correspond au cas perpendiculaire. La IRF est tracée en noir.

zéro temporel du système de TCSPC via des lignes à délai nous permet d'aller explorer ce qui se passe avant l'excitation laser, ce qui correspond à la queue de la PLRT après un temps équivalent à la période du taux de répétition du laser (210 ns dans notre cas). Sur notre échelle, l'intensité est du même ordre de grandeur à 80 ns et à -10 ns (qui correspond à 200 ns). Ceci s'explique par le fait que sur cette plage temporelle, c'est la dynamique lente de type exponentielle étirée qui domine.

4.3.3.2 Anisotropie de la PL à basse température

Protocole expérimental

Puisqu'on désire obtenir une anisotropie mesurable jusqu'à 200 ns après l'excitation laser, il est nécessaire d'intégrer les courbes de PLRT de chaque polarisation sur une très longue période. Tel que montré à la figure 4.7, l'intensité de la PL chute de 5 ordres de grandeur en 50 ns . Pour mesurer l'anisotropie à des temps ultérieurs, il faut que le rapport signal/bruit des courbes de PLRT soit le plus grand possible, puisque l'anisotropie implique un rapport entre une petite différence et le signal total. Passé 50 ns après l'excitation laser, le bruit de la mesure cause d'énormes fluctuations dans l'anisotropie.

Il est donc nécessaire de mesurer les courbes de PLRT sur un temps largement supérieur à 200 secondes (temps d'acquisition) pour réduire considérablement ce bruit. Puisque le ratio signal/bruit va en \sqrt{N} (N =nombre de comptes), et que le nombre de comptes est directement proportionnel au temps de la mesure, doubler le ratio signal/bruit revient à quadrupler le temps de mesure.

Puisqu'on ne peut pas prendre des mesures de TCSPC trop longues à cause des fluctuations lentes du laser qui ne sont pas prises en compte par le picoampèremètre (qui annule l'effet des fluctuations rapides), il faut prendre plusieurs mesures de PLRT courtes, en succession. Bien entendu, il faut s'assurer que d'une mesure à l'autre les conditions expérimentales sont exactement les mêmes, sinon la courbe d'anisotropie sera grandement déformée. Pour les mesures présentées dans cette section, nous avons mesuré vingt-cinq paires de courbes de PLRT mesurées sur 200 secondes, sur une plage de 200ns sur le TAC. Entre chaque mesure nous devons tourner la lame demi-onde exactement au bon angle, pour ne pas induire d'artéfacts dans nos résultats. Bien entendu, pour plusieurs séances de mesures, le laser a souvent décidé de brusquement changer son intensité de sortie rendant les précédentes mesures de PLRT inutiles. Pour les multiples paires de courbes de PLRT obtenues, il faut absolument que tous les paramètres expérimentaux soient demeurés constants, car on s'intéresse aux valeurs absolues. Pour réussir à obtenir 25 paires de courbes (donc 50 mesures) succinctes dans les mêmes conditions, il a fallu expérimenter durant plusieurs semaines afin d'avoir des conditions de mesures exceptionnelles. Un bon nettoyage et un réalignement du laser MIRA a rendu cette tâche possible.

Présentation des résultats

Le calcul de l'anisotropie $r(t) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$ avec les courbes de la figure précédente est présenté à la figure 4.8. Pour avoir un repère de l'axe temporel, les courbes de PLRT sont juxtaposées à la courbe d'anisotropie. Cette figure est le coeur du présent travail. Elle montre à elle seule la dynamique des excitons à basse température dans l'agrégat supra-moléculaire. L'anisotropie initiale dépend de plusieurs paramètres, tels que la géométrie

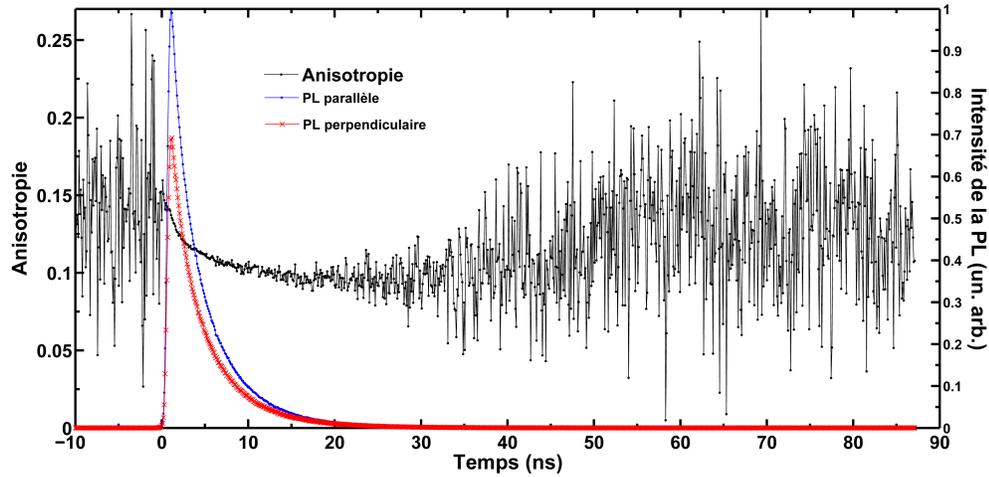


Figure 4.8 – Dynamique de la PL du sexithiophène à $T=14\text{K}$ de l'émission à $2,01\text{ eV}$ (616nm). L'axe de gauche est associé à l'anisotropie de la PL (courbe noire) et l'axe de droite à l'intensité de la PL en mode parallèle (courbe bleue) et perpendiculaire (courbe rouge).

de l'échantillon, son homogénéité, son épaisseur, etc. Tel que démontré dans la section 2.2.3.2, on s'attend à trouver une anisotropie initiale de 0.4 si les moments dipolaires de transition sont complètement aléatoire et demeurent statiques après l'excitation avec un seul moment dipolaire par chromophore [26]. Dans notre cas, $r(0)$ est plus faible ce qui signifie que la distribution des molécules n'est pas complètement aléatoire et qu'il y a une relaxation rapide des moments dipolaires de transition dans les premières picosecondes suivant l'excitation. Puisque cette plage de temps est en dehors de la résolution de notre expérience (500 ps), il est normal qu'on ne puisse pas observer cette relaxation. Cette anisotropie relaxe en $\sim 15\text{ ns}$ vers une valeur constante de 0,1. En supposant que le laser incident n'excite que les moments dipolaires de transition parallèle à sa polarisation (et non pas avec une probabilité en $\cos^2 \theta$, voir équation 1.9), on peut écrire qu'au temps t , l'anisotropie est directement reliée à l'angle que fait le moment dipolaire de l'exciton émetteur par rapport à la polarisation du laser. Au temps t , l'exciton aura tourné d'un angle θ qui est relié à l'anisotropie r par la formule :

$$r = \frac{\cos^2 \theta - \sin^2 \theta}{\cos^2 \theta + 2 \sin^2 \theta} \quad (4.1)$$

Pour une anisotropie de 0,1, la formule précédente donne un angle de $\theta = 40^\circ$. Puisque l'angle adjacent entre les molécules de sexithiophène dans l'empilement est de 2° , l'exciton est localisé sur une vingtaine de molécules d'après l'équation précédente. Toutefois, le laser incident n'excite pas que les moments dipolaires parallèles à sa polarisation, de telle sorte que l'anisotropie réelle mesurée possède aussi des contributions provenant de moments dipolaires ayant des projections différentes de celles des dipôles purement parallèles au laser. Ainsi, l'angle réel de rotation des excitons doit être inférieur à 40° . Puisque l'anisotropie ne descend pas plus bas que 0,1, on peut en conclure que les processus de sauts d'une molécule à l'autre sont presque complètement gelés à basse température, ce qui est en parfait accord avec les résultats précédemment obtenus (voir chapitre 3) où on supposait une très forte localisation (et une très faible mobilité) des excitons.

Remontée de l'anisotropie

La figure 4.8 nous montre également un fait surprenant et inattendu : l'anisotropie remonte aux alentours de 50 ns. À prime abord, rien ne nous laissait entrevoir cette découverte. Aucune explication simple ne permet de prédire une remontée de l'anisotropie, sauf si l'état à transfert de charge reste figé et ne se dépolarise presque pas en 200 ns ; hypothèse un peu farfelue lorsqu'on sait que les états à transfert de charge sont beaucoup plus délocalisés que les états autopiégés. Fait encore plus surprenant, l'anisotropie remonte jusqu'à sa valeur initiale, et ce sur un temps allant jusqu'à 200 ns, tel que montré par le signal à -10 ns. On peut donc en conclure que les états à transfert de charges sont très peu mobiles, puisqu'ils ne se dépolarisent presque pas. Les excitons libres autopiégés dès le départ, quant à eux, sont plus mobiles, mais conservent la polarisation le long de l'axe d'empilement de l'agrégat sur une période d'au moins 50 ns.

Reproductibilité de la mesure

Afin de nous assurer de la reproductibilité des données et de l'absence d'artéfacts expérimentaux dans nos mesures, nous avons effectué l'expérience d'anisotropie de fluorescence en changeant la polarisation du polariseur placé devant le spectromètre en le

mettant en mode horizontal au lieu de vertical. La figure 4.9 montre le résultat de cette expérience. Pour chaque configuration du polariseur, nous avons pris 6 paires de mesures (parallèle et perpendiculaire) que nous avons moyennées. Le rapport signal/bruit de l'anisotropie de ces données est assez élevé (environ 16 fois plus grand que ce qui a été présenté précédemment), nous allons donc nous limiter à observer le comportement des premières 50ns, là où le signal est le plus intense. Notons que ce résultat est reproductible, il n'est donc pas attribuable à des fluctuations de la réponse instrumentale.

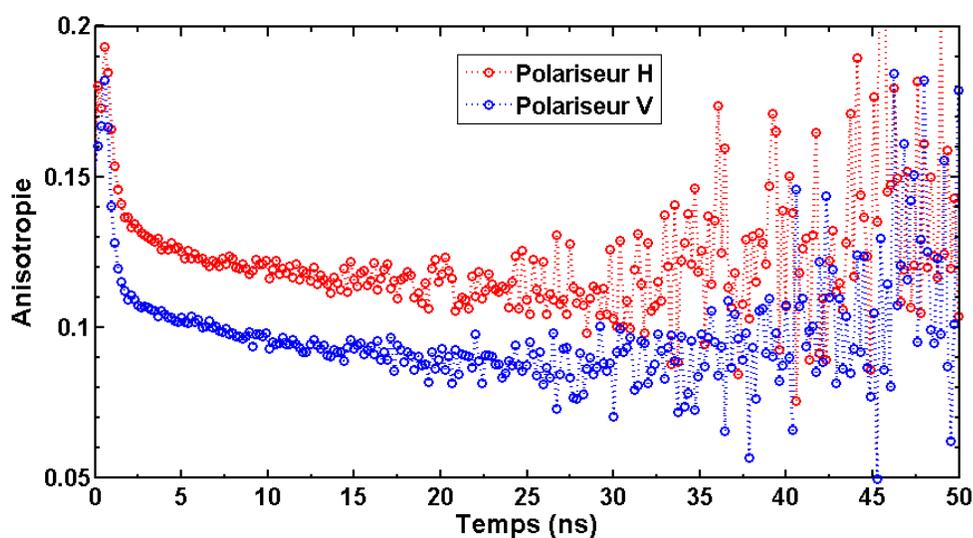


Figure 4.9 – Anisotropie de la photoluminescence à 616 nm du sexithiophène pour deux configurations du polariseur devant le spectromètre. La courbe en rouge correspond au polariseur en mode horizontal, et celle en bleu au mode vertical.

On remarque que la décroissance temporelle de l'anisotropie est la même dans les deux cas (les courbes sont parallèles), mais décalée vers le bas pour la configuration où le polariseur est en mode vertical. Le décalage entre les courbes est relativement faible et est probablement relié à un mauvais alignement entre le polariseur et la lame demi-onde. En effet, une erreur de quelques degrés sur l'orientation H relative de la lame demi-onde et du polariseur va se traduire par un décalage vertical de la courbe d'anisotropie, puisqu'il y aura un changement constant en fonction du temps entre l'intensité de la PL parallèle et perpendiculaire (une des deux polarisations sera avantagée par rapport à l'autre au travers du polariseur). Puisque la différence entre les deux courbes est minime et re-

productible, on peut en conclure que notre mesure initiale d'anisotropie ne contient pas d'artéfact relié au système optique et est reproductible sous des conditions expérimentales légèrement différentes.

4.4 Modèle numérique

Dans cette section, nous tentons de reproduire nos données expérimentales avec une simulation numérique d'un modèle théorique simple basé sur la résolution d'une équation différentielle. Avec seulement 4 paramètres ajustables, nous parvenons à reproduire les principales propriétés physiques observées précédemment. Toutefois, l'accord entre le modèle et l'expérience n'est pas parfait. Certains mécanismes ne peuvent pas être modélisés par les équations simples du modèle. Les résultats sont cependant assez concluants pour nous donner une idée globale de ce qui se passe après la photoexcitation du sexithiophène.

4.4.1 Présentation du modèle

Le modèle numérique est basé sur la résolution d'une simple équation différentielle par la méthode d'Euler (voir [42]). Nous décrivons l'émission totale du sexithiophène par deux populations d'états émetteurs, n_1 et n_2 , associés respectivement à la polarisation parallèle et perpendiculaire de la photoluminescence. Chaque population a la possibilité de se recombiner radiativement (temps de vie τ_1 et τ_2) ou de se déverser dans l'autre population (temps de vie τ_{12} et τ_{21}). Des niveaux sombres, associés aux états à transfert de charges, se déversent dans les états émetteurs via une exponentielle étirée de la forme :

$$n_{sombre}(t) = n_{sombre}(0) \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (4.2)$$

Avec $\beta = 0.5$ et $\tau_{sombre} = 300ns$ pour notre échantillon. La population initiale des états à transfert de charges est 5% de la population totale de chaque polarisation, tel que mesuré expérimentalement.

Les équations différentielles à résoudre sont :

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = - \left(\frac{n_1(t)}{\tau_1} + \frac{n_1(t)}{\tau_{12}} \right) + \frac{n_2(t)}{\tau_{21}} + a \cdot n_{sombre}(t) \quad (4.3)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = - \left(\frac{n_2(t)}{\tau_2} + \frac{n_2(t)}{\tau_{21}} \right) + \frac{n_1(t)}{\tau_{12}} + b \cdot n_{sombre}(t) \quad (4.4)$$

Les coefficients a et b sont les taux de transfert des états sombres vers les états émetteurs. Nous avons réduit le nombre de paramètres libres en posant les contraintes suivantes :

- $\tau_1 = \tau_2$ Le temps de vie des excitons ne dépend pas de l'orientation de leurs moments dipolaires de transition.
- $\tau_{12} = \tau_{21}$ La dépolarisation se fait au même taux dans les deux sens.
- $a = b$ L'état sombre se déverse au même taux dans les deux états émetteurs.

Les conditions initiales doivent également être fournies afin de pouvoir résoudre le système d'équations. On laisse la valeur initiale de la population n_2 comme paramètre ajustable et on pose la condition suivante afin d'avoir une anisotropie initiale de 0,2 :

$$n_1(0) = \frac{7}{4} \cdot n_2(0) \quad (4.5)$$

4.4.2 Comparaison avec l'expérience

Nous avons ajusté le modèle numérique aux données expérimentales présentées à la figure 4.7. Les paramètres ajustables du modèle sont le temps de vie radiatif τ_1 , le temps de dépolarisation τ_{12} et le taux de transfert des états sombres vers les états émetteurs. Le modèle a été ajusté à la courbe en polarisation perpendiculaire avec une méthode de moindres carrés. La figure 4.10 montre le résultat de l'ajustement. Afin de pouvoir comparer directement la simulation numérique et l'expérience, nous avons convolué la théorie avec la fonction de réponse instrumentale du montage de TCSPC.

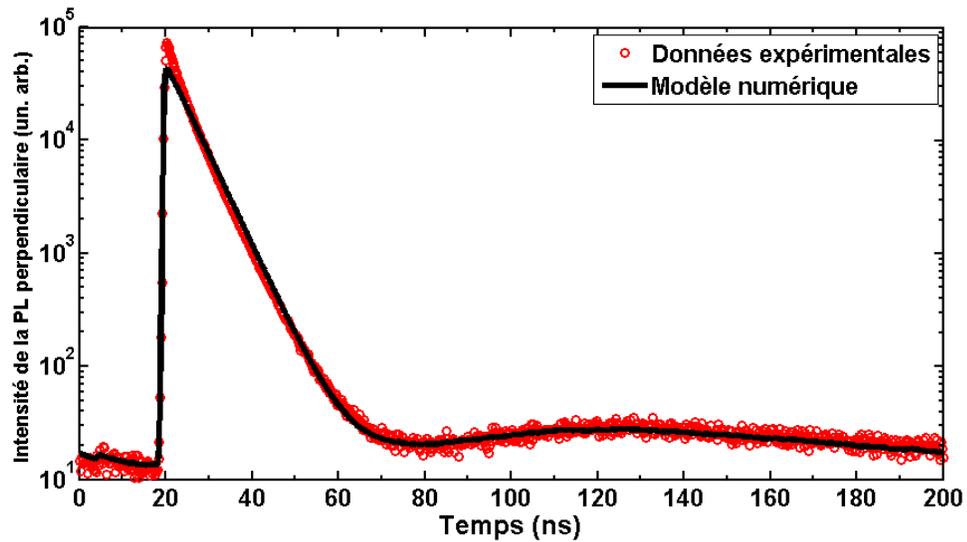


Figure 4.10 – PLRT de la photoluminescence polarisée perpendiculairement au laser incident. La courbe en rouge correspond aux données expérimentales présentées à la figure 4.7 et celle en noir au modèle numérique décrit précédemment, convolué avec la réponse instrumentale du montage de TCPSC. L’ajustement est fait par une méthode des moindres carrés.

Les paramètres optimisés de l’ajustement sont :

$$\tau_1 = 5.2 \pm 0.2 \text{ ns} \quad (4.6)$$

$$\tau_{12} = (6 \pm 4) \times 10 \text{ ns} \quad (4.7)$$

$$a = (9 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \quad (4.8)$$

$$n_2(0) = (5 \pm 2) \times 10^4 \quad (4.9)$$

Les incertitudes ont été déterminées numériquement en calculant l’effet de la variation des paramètres sur le modèle (méthode de la matrice de courbure, voir [43]). Le paramètre le plus flexible du modèle est le temps dépolariation τ_{12} . On remarque que l’accord n’est pas mauvais entre le modèle et l’expérience sur une échelle semi-logarithmique et ce sur 5 ordre de grandeur en intensité, sauf au maximum de la PLRT

où la théorie prédit une intensité de PL plus faible. Cependant, la courbe expérimentale semble montrer une dynamique qui n'est pas purement exponentielle. Sur une échelle linéaire (voir figure 4.11), on constate que l'accord entre le modèle et l'expérience est bon seulement après les 25 premières nanosecondes. La dynamique de la PLRT n'est donc pas purement exponentielle, ce qui rend le modèle théorique des temps de vie constants plus ou moins pertinents pour nos mesures. Toutefois, puisque l'accord est bon pour les temps supérieurs à 25 ns sur une variation de l'intensité couvrant une descente de 5 ordres de grandeur, le modèle peut quand même nous apporter de l'information sur les mécanismes de repeuplement des niveaux émetteurs par les états sombres. Il faut faire attention de ne pas généraliser pour les premières 25 nanosecondes.

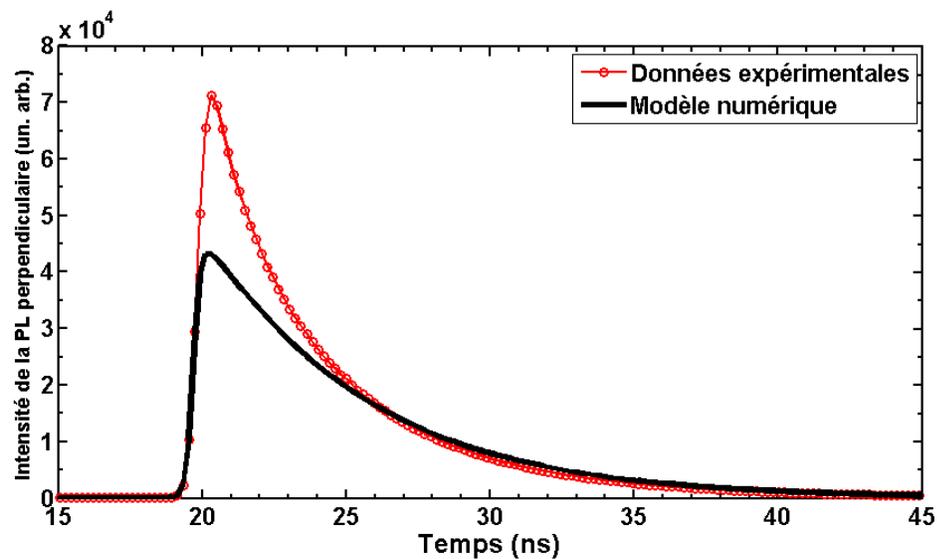


Figure 4.11 – PLRT de la photoluminescence polarisée perpendiculairement au laser incident présentée sur une échelle linéaire. La courbe en rouge correspond aux données expérimentales présentées à la figure 4.7 et celle en noir au modèle numérique décrit précédemment, convolué avec la réponse instrumentale du montage de TCPSC. L'ajustement est fait par une méthode des moindres carrés.

Le paramètre τ_{12} joue un rôle mineur sur le résultat de l'optimisation entre la population n_2 et la courbe de PLRT expérimentale pour la polarisation perpendiculaire tel que montré précédemment. Nous pouvons donc affirmer, avant de poursuivre l'analyse, que

la dépolarisation n'est pas bien décrite par notre modèle. Ce temps de vie est associé au transfert d'excitons d'une population à l'autre et devrait jouer un rôle significatif dans le calcul. Connaissant les paramètres qui optimisent le mieux la PLRT de la polarisation perpendiculaire au laser incident, nous pouvons modéliser le comportement de la population parallèle (population n_1 du modèle) avec ces valeurs de paramètres et comparer directement la courbe obtenue aux données expérimentales. La figure 4.12 montre le résultat de cette procédure.

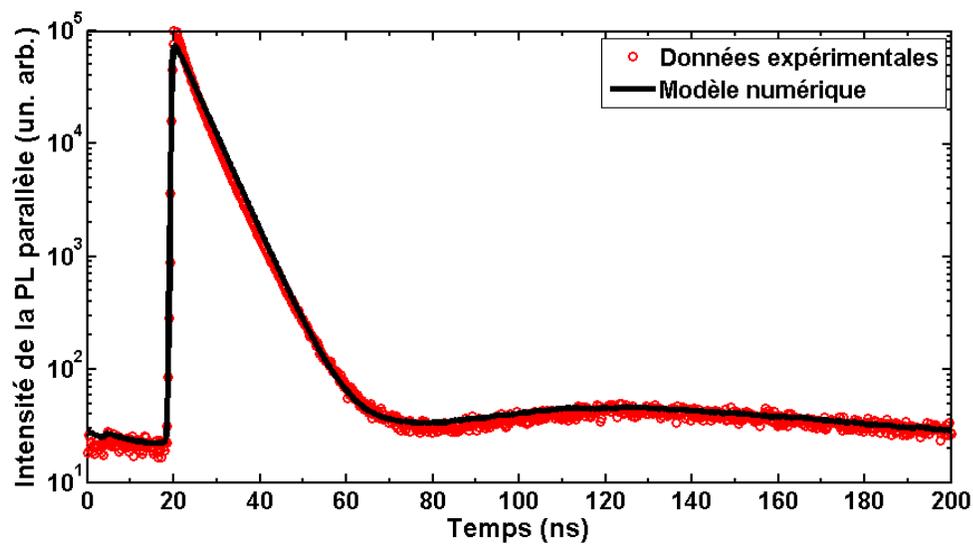


Figure 4.12 – PLRT de la photoluminescence polarisée parallèlement au laser incident. La courbe en rouge correspond aux données expérimentales présentées à la figure 4.7 et celle en noir au modèle numérique décrit précédemment, avec les paramètres obtenus par l'ajustement du modèle aux données expérimentales de la PL polarisée perpendiculairement au laser, convolué avec la réponse instrumentale du montage de TCPSC.

On observe que l'accord entre la simulation et l'expérience est encore une fois très bon, signe que le modèle fonctionne bien pour notre système. Nous n'avons effectué aucun ajustement pour la PL parallèle. Puisque l'accord est aussi bon que pour la PL perpendiculaire, ceci implique que nos contraintes imposées sur les paramètres sont correctes. Connaissant l'évolution temporelle des deux populations, nous sommes en mesure de calculer l'anisotropie associée au modèle numérique. Une petite différence

dans les populations n_1 et n_2 se traduit par une grande variation de l'anisotropie. Ainsi, si l'anisotropie obtenue par le modèle numérique est proche de celle mesurée expérimentalement, on peut en conclure que le modèle s'applique bien à notre système. La figure 4.13 montre l'anisotropie théorique et expérimentale.

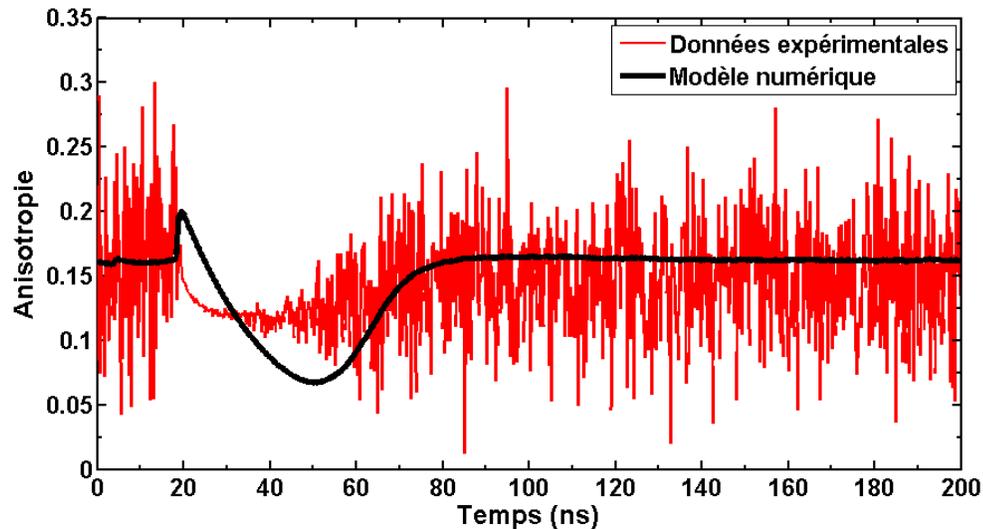


Figure 4.13 – Anisotropie de la photoluminescence du sexithiophène. La courbe en rouge correspond aux données expérimentales présentées à la figure 4.8 et celle en noir correspond à l'anisotropie calculée via le modèle numérique de l'évolution des populations n_1 et n_2 .

L'accord entre les deux courbes est surprenant. L'anisotropie initiale du modèle, fixée à 0,2 via nos contraintes sur les populations initiales, décroît rapidement, puis remonte vers la valeur initiale, sur les mêmes plages de temps qu'observées expérimentalement. Toutefois, le modèle prédit une dépolarisation plus lente de l'état parallèle que ce qui est observé en laboratoire et une remontée vers une valeur supérieure à celle mesurée. Notre modèle n'est pas assez complexe pour décrire correctement les processus de dépolarisation au sein du matériau qui se déroulent dans les 30 premières nanosecondes. Nous avons supposé un transfert constant et égal entre les deux populations avec un temps de transfert de 100 ns. Cependant, le modèle prédit bien la remontée d'anisotropie aux environ de 60 ns vers une valeur constante, tel que mesuré en laboratoire, signe que l'hypothèse

d'un état sombre (excitons à transfert de charges) se déversant dans l'état émetteur est valide.

Puisque l'anisotropie est une fonction qui est très sensible aux petites variations des courbes de PLRT, on peut en conclure que notre modèle théorique décrit très bien la dynamique des porteurs de charges dans le sexithiophène, puisque l'anisotropie obtenue numériquement reproduit assez fidèlement les principales caractéristiques de celle mesurée expérimentalement. Notre modèle a toutefois ses limitations, notamment dans la description des mécanismes de dépolarisation dans les premières 30 nanosecondes qui ne semblent pas pouvoir être décrit via un simple transfert d'une population à l'autre avec un temps de vie bien défini. Un modèle de type Monte-Carlo cinétique nous permettrait probablement d'obtenir une meilleure expression mathématique pour les mécanismes de dépolarisation entre les populations. Le modèle reproduit fidèlement les mesures pour les temps ultérieurs à 25 nanosecondes, et ce sur 5 ordre de grandeur en intensité, ce qui n'est pas si mal après tout.

CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail, nous avons caractérisé la dynamique de photoluminescence d'agrégats autoassemblés de molécules de sexithiophène. Ces molécules s'assemblent sous la forme d'agrégats H (leurs moments dipolaires de transition sont face à face) dans lesquels les molécules adjacentes possèdent un angle chiral d'environ 2 degrés, de telle sorte que la structure supramoléculaire est de forme hélicoïdale. Des mesures effectuées précédemment [39] ont montré que la photoexcitation d'un échantillon de sexithiophène en phase agrégé donne lieu à la création d'excitons de type Frenkel libres qui, après relaxation, se ramifient en deux états distincts. La grande majorité des excitons (95%) s'autopiègent et se recombinent radiativement avec un temps de vie d'environ 5 ns. Le reste des porteurs excités (5%) donne lieu à des états à transfert de charge, dans lesquels l'électron et le trou sont situés dans des molécules différentes. Via l'effet tunnel, ces excitons à transfert de charges s'attirent mutuellement pour finalement former des excitons autopiégés. L'attraction par effet tunnel dépend de la distance séparant l'électron et le trou. Puisqu'il y a génération d'une distribution de plusieurs distances électron-trou, il y aura donc distribution des temps de recombinaison radiative des excitons à transfert de charges. Cette distribution de temps de vie donne lieu à un profil de photoluminescence possédant une dynamique de type exponentielle étirée, dominant les courbes de PLRT à long temps. Dans les premières 100 ns, la dynamique est quasi exponentielle et dominée par l'émission radiative des excitons autopiégés.

À cause du désordre énergétique important dans ce système (de l'ordre de 12%) et du fort couplage électron-vibrations, les excitons sont très peu mobiles même si le couplage intermoléculaire est dans le régime intermédiaire (comparable aux énergies de réorganisation intramoléculaires). Nous avons voulu investiguer plus loin la dynamique des excitons dans le matériau en mesurant l'anisotropie de la fluorescence de l'échantillon. Ces mesures ont demandé beaucoup de travail, puisqu'il a fallu rendre le système expérimental très stable afin d'obtenir des mesures pertinentes et reproductibles, avec des paramètres devant demeurer constants d'une prise de mesure à l'autre pour nous per-

mettre de mesurer de très petites différences sur au moins 5 ordre de grandeur de la décroissance temporelle de la photoluminescence. Nos investigations nous ont permis de réussir cet exploit en concevant un dispositif mesurant les fluctuations d'intensité du laser avec un pico-ampèremètre et une photodiode. Un appareil défectueux nous a causé des ennuis durant plusieurs semaines en induisant des fluctuations sur la courbe de réponse instrumentale du système de TCSPC, rendant toute mesure d'anisotropie impossible. En testant toutes les pièces du montage nous avons pu identifier que l'élément défectueux était un CFD. Après plusieurs mois de travail, les premiers résultats ont vus le jour. À haute température (293K), nous avons observé une perte totale de la mémoire de la polarisation du laser exciteur à 5 ns après l'excitation. Les excitons, possédant l'énergie thermique suffisante, sont libres de franchir les barrières de potentiel intermoléculaires et de sauter d'un site à l'autre. Puisque l'empilement est hélicoïdal, le moment dipolaire de transition de l'exciton tourne lorsque celui-ci migre dans la structure. Il y a donc une forte dépolarisation des excitations lorsque l'énergie thermique est suffisante.

À basse température (14K), on observe que l'anisotropie décroît vers une valeur de 0,1 en 20 ns et reste constante jusqu'à 50 ns après l'excitation. Ceci implique que les processus de sauts sont gelés à basse température, ce qui confirme l'hypothèse de forte localisation des excitons causée par le désordre énergétique important. Nos mesures nous permettent également d'observer une remontée de l'anisotropie à 50 ns après l'excitation, au moment où les excitons à transfert de charges dominant la dynamique de la luminescence. Ceci implique que les états à transfert de charges conservent mieux la mémoire de polarisation du laser que les états autopiégés, et qu'ils sont conséquemment moins mobiles que ces derniers. Ce résultat était complètement inattendu, puisque les états à transfert de charges sont moins localisés que les états autopiégés. Des mesures d'anisotropie sur une période temporelle beaucoup plus longue pourrait nous donner plus d'information sur cette observation et nous permettre de mieux comprendre la dynamique des excitons dans ce milieu.

Un modèle numérique basé sur la résolution d'équations différentielles simples nous

a permis de reproduire le comportement global de l'anisotropie et des courbes de PLRT avec seulement 4 paramètres ajustables. Toutefois, le modèle ne décrit pas bien les mécanismes de transfert entre les populations parallèles et perpendiculaires des états autopiégés, qui sont modélisés par un simple temps de vie de transfert constant et symétrique entre les deux états. La dépolarisation se fait plutôt par diffusion des porteurs dans l'échantillon, ce qui ne peut pas être représenté par un simple temps de vie. Un modèle Monte-Carlo pourrait nous permettre de bien décrire les mécanismes de diffusion et de dépolarisation des espèces, en introduisant un temps de vie variable dans le temps.

Notre compréhension de la dynamique des porteurs de charges photoexcités dans le sexithiophène est maintenant très bonne. Même si ce type de polymère organique n'est pas un bon candidat pour des applications optoélectroniques à cause de la forte localisation des porteurs, il représente néanmoins le candidat idéal pour étudier et comprendre la physique fondamentale de la dynamique des excitons dans les semi-conducteurs organiques à couplage intermédiaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B CRONE, A DODABALAPUR, YY LIN, RW FILAS, Z BAO, A LADUCA, R SARPESHKAR, HE KATZ et W LI : Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors. *NATURE*, 403(6769):521–523, FEB 3 2000.
- [2] SCJ MESKERS, J HUBNER, M OESTREICH et H BASSLER : Dispersive relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film involving energy transfer : Experiment and Monte Carlo simulations. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 105(38):9139–9149, SEP 27 2001.
- [3] FC SPANO : Modeling disorder in polymer aggregates : The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 122(23), JUN 15 2005.
- [4] Sebastian WESTENHOFF, Agnese ABRUSCI, W. James FEAST, Oliver HENZE, Andreas F. M. KILBINGER, Albertus P. H. J. SCHENNING et Carlos SILVA : Supramolecular electronic coupling in chiral oligothiophene nanostructures. *ADVANCED MATERIALS*, 18(10):1281–1285, MAY 15 2006.
- [5] G. RENARD : La découverte et le perfectionnement des transistors. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, 16(4):323–358, 1963.
- [6] P.YU et M.CARDONA : *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties*. Springer, 3e édition, 2005.
- [7] Claus F.KLINGSHIRN : *Semiconductor Optics*. Springer, 3e édition, 2007.
- [8] Charles KITTEL : *Physique de l'état solide*. Dunod, 7e édition, 2005.
- [9] K.S. SONG et R.T. WILLIAMS : *Self-trapped excitons*. Springer, 2e édition, 1996.
- [10] Markus SCHWOERER et Hans Christoph WOLF : *Organic Molecular Solids*. Wiley-VCH, 2007.

- [11] Hi Gyu KIM et Byung Jyun KOH : Semiconductive behavior of anthracene and gamma-ray irradiation effect. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(5): 1016–1016, 1966.
- [12] H. SHIRAKAWA et COLL. : Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pages 578–580, 1977.
- [13] Yoshihiko KANEMITSU, Katsunori SUZUKI, Naoya SHIMIZU, Yotaro SHIRAISHI et Masami KURODA : Molecular design of optical and structural properties of organic semiconductor films : Thiophene-based oligomers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 9A):L1097–L1100, 1996.
- [14] CJ DRURY, CMJ MUTSAERS, CM HART, M MATTERS et DM de LEEUW : Low-cost all-polymer integrated circuits. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 73(1):108–110, JUL 6 1998.
- [15] Stergios LOGOTHETIDIS : Flexible organic electronic devices : Materials, process and applications. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-ADVANCED FUNCTIONAL SOLID-STATE MATERIALS*, 152(1-3, Sp. Iss. SI):96–104, AUG 25 2008.
- [16] N KARL : Charge carrier transport in organic semiconductors. *SYNTHETIC METALS*, 133(Sp. Iss. SI):649–657, 2003.
- [17] Walter A. HARRISON : *Electronic Structure and the Properties of Solids : The physics of the chemical bond*. Freeman, 1980.
- [18] M. TUCKERMAN : Notes de cours : Quantum chemistry and dynamics, http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/quant.mech/lectures/lecture_4/node3.html.
- [19] PJ BRUCAT : Notes de cours : General chemistry 1, http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/lec_15.html.

- [20] Walter A. HARRISON : *Elementary Electronic Structure*. World Scientific, 1999.
- [21] Nicholas J. TURRO : *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991.
- [22] Mirjam van BURGEL, Douwe A. WIERSMA et Koos DUPPEN : The dynamics of one-dimensional excitons in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 102(1):20–33, 1995.
- [23] Samuel M. GOLDWASSER : Sam's laser faq : A practical guide to lasers for experimenters and hobbyists version 9.10 (1-mar-09), <http://an.hitchcock.org/repairfaq/sam/lasersam.htm>.
- [24] G. BENTOUMI, Z. YAICHE, R. LEONELLI, J. N. BEAUDRY, P. DESJARDINS et R. A. MASUT : Low-temperature emission in dilute GaAsN alloys grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 103(6), MAR 15 2008.
- [25] W. BECKER et A. BERGMANN : Multidimensional time-correlated single-photon counting. *Reviews in fluorescence*, 2:77–108, 2005.
- [26] Joseph R. LAKOWICZ : *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 3e édition, 2006.
- [27] APHJ SCHENNING, AFM KILBINGER, F BISCARINI, M CAVALLINI, HJ COOPER, PJ DERRICK, WJ FEAST, R LAZZARONI, P LECLERE, LA MCDONELL, EW MEIJER et SCJ MESKERS : Supramolecular organization of alpha,alpha '-disubstituted sexithiophenes. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 124(7):1269–1275, FEB 20 2002.
- [28] O HENZE, WJ FEAST, F GARDEBIEN, P JONKHEIJM, R LAZZARONI, P LECLERE, EW MEIJER et APHJ SCHENNING : Chiral amphiphilic self-assembled alpha,alpha '-linked quinque-, sexi-, and septithiophenes : Synthesis, stability and odd-even effects. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 128(17):5923–5929, MAY 3 2006.

- [29] AFM KILBINGER, APHJ SCHENNING, F GOLDONI, WJ FEAST et EW MEIJER : Chiral aggregates of alpha,omega-disubstituted sexithiophenes in protic and aqueous media. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 122(8):1820–1821, MAR 1 2000.
- [30] Katsuichi KANEMOTO, Ichiro AKAI, Mitsuru SUGISAKI, Hideki HASHIMOTO, Tsutomu KARASAWA, Nobukazu NEGISHI et Yoshio ASO : Temperature effects on quasi-isolated conjugated polymers as revealed by temperature-dependent optical spectra of 16-mer oligothiophene diluted in a solid matrix. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 130(23), JUN 21 2009.
- [31] Carlos Silva FRANK C. SPANO, Jenny Clark et Richard FRIEND : Photoluminescence in poly(hexylthiophene) thin films : The effect of correlated disorder on the stokes shift and line shape. Soumis pour publication, 2008.
- [32] Jenny CLARK, Carlos SILVA, Richard H. FRIEND et Frank C. SPANO : Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors : Aggregate emission in regioregular polythiophene. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 98(20), MAY 18 2007.
- [33] 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.
- [34] C DANIEL, F MAKEREEL, LM HERZ, FJM HOEBEN, P JONKHEIJM, APHJ SCHENNING, EW MEIJER, RH FRIEND et C SILVA : The effects of supramolecular assembly on exciton decay rates in organic semiconductors. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 123(8), AUG 22 2005.
- [35] 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.

- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] C ROTHE, R GUENTNER, U SCHERF et AP MONKMAN : Trap influenced properties of the delayed luminescence in thin solid films of the conjugated polymer poly(9,9-di(ethylhexyl)fluorene). *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 115(20):9557–9562, NOV 22 2001.
- [39] Jean-François GLOWE : Dynamique des photoexcitations de nanostructures supra-moléculaires d'oligothiophènes, 2009.
- [40] Francis A. JENKINS et Harvey E. WHITE : *Fundamentals of Optics*. McGraw-Hill, 3e édition, 1957.
- [41] M FUJITSUKA, DW CHO, J OHSHITA, A KUNAI et T MAJIMA : Singlet energy migration along an alternating block copolymer of oligothiophene and oligosilylene in solution. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 110(25):12446–12450, JUN 29 2006.
- [42] Tao PANG : *An Introduction to Computational Physics*. Cambridge, 2e édition, 2006.
- [43] Philip R. BEVINGTON et D.Keith ROBINSON : *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. Mc Graw Hill, 3e édition, 2003.