



HAL
open science

Exciton dans un fil quantique organique

Francois Dubin

► **To cite this version:**

Francois Dubin. Exciton dans un fil quantique organique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00007038

HAL Id: tel-00007038

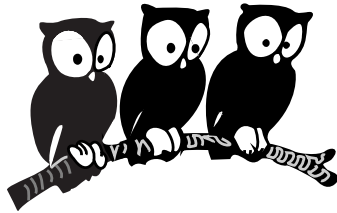
<https://theses.hal.science/tel-00007038>

Submitted on 6 Oct 2004

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

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

GROUPE DE PHYSIQUE DES SOLIDES



THÈSE

présentée à l'Université Paris VI
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris VI
spécialité : Physique des Solides

par

François Dubin

Exciton dans un fil quantique organique

le 5 Juillet 2004

devant le jury composé de :

M. Gerhard Weiser	Rapporteur
M. Libero Zuppiroli	Rapporteur
M. Roland Combescot	
M. Michel Orrit	
M. Michel Schott	
M. Roger Grousson	Directeur de thèse

Table des matières

1 Propriétés générales des polydiacétylènes	7
1.1 Présentation	7
1.1.1 Polymérisation à l'état solide	7
1.1.2 Propriétés optiques et électroniques	8
1.2 Les chaînes de poly-3BCMU	9
1.2.1 Absorption-émission des chaînes rouge et bleue	10
1.2.2 Rendement de fluorescence, temps de vie des excitons rouge et bleu	12
1.2.3 Modes de vibrations et conformation spatiale des chaînes de poly-3BCMU	13
1.2.4 Energie de liaison et rayon de Bohr de l'exciton	15
1.2.5 Obtention de cristaux très dilués en polymères	16
1.3 Conclusions	17
2 Dispositif expérimental	18
2.1 La micro-photoluminescence	19
2.1.1 Les sources laser	19
2.1.2 Un microscope éclaté	20
2.2 Le cryostat	21
2.3 La spectroscopie et l'imagerie	22
2.3.1 La spectroscopie	22
2.3.2 L'imagerie	22
2.3.3 Déplacement de l'excitation	23
2.4 Une seule chaîne rouge éclairée par micro-photoluminescence ?	23
3 Considérations théoriques	25
3.1 Exciton, excitons en interaction	26
3.1.1 L'exciton : état propre de l'hamiltonien à une paire	26
3.1.2 Opérateur de "création de Coulomb"	27
3.1.3 Opérateur "écart aux bosons"	28
3.1.4 Conclusions	30
3.2 L'exciton dans une chaîne de poly-3BCMU	31
3.2.1 L'exciton quasi-unidimensionnel [37]	31
3.2.2 Rôle de la polarisabilité du milieu environnant	32
3.2.3 Application aux chaînes de poly-3BCMU	35
3.3 Absorption excitonique résonnante : temps de vie de l'état photocréé et Règle d'or de Fermi	38
3.3.1 L'atome à deux niveaux habillé par les photons	39

3.3.2	Le concept de polariton dans un semiconducteur	40
3.3.3	Evolution temporelle du nombre de photons	42
3.3.4	Création d'une population d'excitons par couplage au rayonnement	43
3.3.5	Conclusions	43
3.4	Conclusions	43
4	Un exciton sur une chaîne de poly-3BCMU	45
4.1	Conditions expérimentales	45
4.2	Analyse de la forme de raie vibronique : L'exciton rouge est unidimensionnel	46
4.2.1	Modélisation de la forme de raie vibronique	47
4.3	Thermalisation de l'exciton rouge	49
4.3.1	Processus d'interaction entre l'exciton rouge et les phonons longi- tudinaux acoustiques	50
4.3.2	Variation de la largeur de raie homogène avec la température . . .	52
4.4	Temps de cohérence des phonons optiques de la chaîne	53
4.5	Conclusions	54
5	Interaction entre l'exciton rouge et les photons	56
5.1	Conditions expérimentales	56
5.2	Excitation non résonnante de la chaîne rouge	58
5.3	Excitation résonnante de la chaîne rouge	61
5.4	Saturation de l'absorption excitonique	65
5.4.1	Modèle standard	65
5.4.2	Etat du système au delà du "seuil" de saturation	67
5.4.3	Discussion	68
5.4.4	Application à l'excitation résonnante d'une chaîne rouge	69
5.5	Conclusions	71
6	Cohérence spatiale de l'exciton sur une chaîne rouge de poly-3BCMU	72
6.1	La chaîne rouge sous excitation non résonnante	72
6.1.1	Présentation	72
6.1.2	Variation du profil spatial d'émission en fonction de la puissance d'excitation	73
6.1.3	Déplacement de l'excitation	75
6.1.4	Transport de l'exciton rouge	75
6.2	La chaîne rouge sous excitation résonnante	76
6.2.1	Profil spatial de la luminescence	76
6.2.2	Forme spectrale de l'émission sous excitation résonnante	77
6.3	Conclusions	78

Introduction

Au début des années 1990, d'un point de vue théorique, les chaînes de polymères conjugués étaient considérées infinies, parfaitement rectilignes et dans le vide, tandis que les polymères conjugués réels étaient eux toujours dans des milieux massifs, désordonnés, où les chaînes interagissent entre elles. Une différence structurale majeure séparait donc les traitements théoriques des polymères conducteurs de l'ensemble des résultats obtenus expérimentalement. Ce "hiatus" entre les résultats théoriques et expérimentaux a motivé la mise au point d'un système modèle d'étude des propriétés électroniques des polymères conjugués. L'utilisation des propriétés de la polymérisation à l'état solide des diacétylènes a permis d'atteindre cet objectif. Les poly-diacétylènes constituent en effet un état ordonné, servant de référence pour l'étude des polymères conjugués [1].

Les cristaux massifs de poly-diacétylènes existent sous deux formes électroniques distinctes, dénommées "bleue" et "rouge". La majorité des systèmes de bonne qualité cristalline étant du type bleu, ces cristaux de poly-diacétylènes furent étudiés les premiers.

Dans le cas particulier du 3BCMU, les chaînes bleues de poly-3BCMU furent les premières identifiées et l'objet des thèses de S. Spagnoli et A. Horvath ainsi que du travail post-doctoral de B. Kraabel [2, 4]. Leurs travaux ont permis de montrer que la transition optique dominante des chaînes bleues est de type excitonique, que l'exciton des chaînes bleues a une grande énergie de liaison conjuguée à un faible rayon de Bohr, et que la longueur de cohérence des paires électron-trou préparées par la lumière est importante. L'émission de résonance des chaînes bleues, i.e. une absorption et une émission coïncidentes, a aussi été démontrée. Ces observations contredisent l'interprétation de la faible durée de vie radiative de l'exciton en terme d'autopiégeage instantané [5]. La durée de vie radiative de l'exciton des chaînes bleues est en fait gouvernée par une conversion interne vers des canaux non-radiants dans le gap excitonique.

Dans un deuxième temps, toujours dans le cas particulier du 3BCMU, un autre type de chaînes que les chaînes bleues a été mis en évidence. Au vu de leurs propriétés spectroscopiques, très différentes de celles des chaînes bleues, ces nouvelles chaînes furent identifiées comme des chaînes rouges. L'étude des relaxations radiative et non radiative de l'exciton des chaînes rouges en fonction de la température a fait l'objet de la thèse R. Lécuyer [17]. La forte fluorescence des chaînes rouges, qui est d'ailleurs à l'origine de leur découverte, fut mise en évidence et reliée à la variation avec la température des temps de vie radiatif et non radiatif de l'exciton rouge. Il a été montré que la relaxation de l'exciton rouge vers des états non radiants est faible, et que cet exciton présente les caractéristiques d'une excitation quasi-unidimensionnelle [22].

L'ensemble des propriétés électroniques de l'exciton des chaînes rouges de poly-3BCMU ayant été déterminé macroscopiquement, i.e. en étudiant un ensemble de chaînes, pour s'affranchir des sources d'élargissement inhomogène, les études sur les chaînes rouges de poly-3BCMU se sont orientées vers l'observation d'une chaîne rouge unique et isolée en matrice cristalline. A l'aide de cristaux fortement dilués en polymères, en micro-

photoluminescence (μ -PL), si la concentration en chaînes rouges est inférieure à une par μm^2 , l'interaction inter-chaînes peut être négligée, et on a alors accès aux propriétés optiques d'une chaîne rouge unique et isolée. La faisabilité de cette expérience fut mise en évidence par T. Guillet et al., la raie de recombinaison directe de l'exciton rouge étant suffisamment fine et intense pour pouvoir observer en μ -PL une unique chaîne rouge de poly-3BCMU [24]. Les travaux présentés dans cette thèse sont dans le prolongement de cette observation.

Jusqu'à présent, les chaînes rouges de poly-3BCMU étaient considérées comme un système modèle d'étude des propriétés optiques des polymères conjugués. En étudiant une chaîne unique par micro-photoluminescence, nous montrons que la phase rouge du poly-3BCMU est aussi un système modèle d'étude des propriétés électroniques des excitons quasi-unidimensionnels.

Dans le premier chapitre, nous présentons brièvement les propriétés générales des poly-diacétylènes cristallins, et plus longuement celles des chaînes de poly-3BCMU.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la micro-photoluminescence et des dispositifs de cryogénie et d'imagerie optique.

Dans le troisième chapitre, nous présentons trois problèmes théoriques relatifs à la caractérisation des propriétés électroniques de l'exciton. Dans un premier temps, nous introduisons le seul mode de traitement exact d'excitons en interaction qui prend en compte le caractère composite de ces excitations [31]. Ensuite, nous calculons l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton des chaînes de poly-3BCMU [42]. Dans la dernière partie, nous établissons le cadre de validité de la Règle d'or de Fermi [47].

Le quatrième chapitre de cette thèse porte sur l'étude des propriétés électroniques d'un unique exciton présent sur une chaîne rouge. Pour cela, nous analysons la variation des formes des raies de luminescence d'une chaîne rouge unique et isolée en fonction de la température. Nous analysons la variation de la largeur de raie d'émission directe de l'exciton avec la température en considérant l'interaction entre l'exciton confiné sur une chaîne rouge et les phonons longitudinaux acoustiques du cristal de monomère. Nous en déduisons le mécanisme de relaxation intrabande de l'exciton et nous montrons que la thermalisation de l'exciton dans la bande est très rapide. Ensuite, d'après la forme des raies de recombinaison de l'exciton assistées par des phonons optiques de la chaîne, nous montrons que la distribution des états permis pour le centre de masse de l'exciton rouge est donnée par une bande de densité d'états unidimensionnelle. Nous calculons enfin les temps de cohérence des phonons optiques d'une chaîne rouge [48].

Dans le cinquième chapitre, nous étudions la situation plus délicate où plusieurs excitons sont présents simultanément sur une chaîne rouge. Nous présentons premièrement la variation du spectre de fluorescence d'une chaîne unique en fonction de la puissance d'excitation non résonnante. Nous montrons dans toute la gamme de puissance explorée que le temps de cohérence des excitons ne varie pas, et que le nombre d'excitons créés est proportionnel à la puissance de pompe ce qui n'est plus vrai sous excitation résonnante. Nous étudions alors l'interaction entre l'exciton rouge et des photons d'énergie égale à celle de la transition excitonique, et nous déterminons les conditions de saturation de l'absorption excitonique en fonction de la puissance d'excitation [74].

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présentons la forme spatiale de la fluorescence d'une chaîne rouge unique. Nous étudions sa variation en fonction de la position de l'excitation le long de la chaîne, de l'énergie des photons incidents, et de la puissance d'excitation. Nous montrons que la forme spatiale de la fluorescence ne dépend pas de ces conditions d'excitation, et nous étudions les différents mécanismes de transport de l'exci-

ton rouge le long de la chaîne pour rendre compte de l'importante extension spatiale de l'émission observée. Nous montrons que l'extension de la fluorescence rouge ne peut s'interpréter en terme de transport de l'exciton, mais que par contre la délocalisation de l'exciton sur toute la longueur de la chaîne est cohérente avec les résultats expérimentaux. La démonstration complète de ce résultat original nécessite des expériences supplémentaires et ouvre de nouvelles perspectives.

Chapitre 1

Propriétés générales des polydiacétylènes

Ce chapitre présente les propriétés générales des polydiacétylènes cristallins (PDAs) et plus spécifiquement celles des chaînes de poly-3BCMU dont l'étude fait l'objet de ce mémoire. Contrairement aux polymères conjugués typiques, les PDAs sont très ordonnés [1]. Leur mode de polymérisation et leurs propriétés communes seront tout d'abord introduits, nous nous focaliserons ensuite sur les chaînes de poly-3BCMU, rouges et bleues, qui coexistent dans le cristal de monomère. De même formule chimique, ces deux types de chaînes montrent des propriétés physiques très différentes qui seront comparées et dont l'origine sera discutée. Enfin, nous décrirons le processus de croissance des cristaux de 3BCMU très dilués en polymères qui ont été utilisés pour toutes les études expérimentales de cette thèse.

1.1 Présentation

Les PDAs sont issus d'unités diacétyléniques dont la polymérisation ($DA \Rightarrow PDA$) conduit à la formation de chaînes de formule générale



R et R' sont ici des groupements latéraux quelconques. Nous remarquons sur la formule (1.1) l'alternance de liaisons carbone-carbone simple, double et triple. Celle-ci permet la délocalisation d'électrons π le long des chaînes conférant aux PDAs le caractère de polymères conjugués.

1.1.1 Polymérisation à l'état solide

Ce type de polymérisation s'effectue en phase cristalline, et son produit est déterminé par l'arrangement des atomes dans la maille. La polymérisation a donc lieu au sein du cristal de monomère, à l'état solide, avec de très progressives modifications des paramètres de maille et des constantes élastiques [6]. Le caractère monocristallin du système n'est donc pas altéré par la polymérisation des unités diacétyléniques. Nous noterons qu'un mode remarquable de polymérisation consiste à mettre les carbones 1 et 4 de (1.1) en regard. C'est la polymérisation topochemique. Pour celle-ci, sous l'hypothèse d'une réaction comportant le moindre nombre de modifications [7, 8], le seul groupement diacétylénique

C_4 bouge, les groupements latéraux, eux, assurent la conservation de la cristallinité. La forte interaction entre la liaison C_1-C_4 et les groupements latéraux R et R' confère alors une certaine souplesse au squelette diacétylénique. Plus précisément, les radicaux R et R' doivent débiter par un groupement CH_2 pour que la polymérisation topochemique puisse avoir lieu. Plus généralement, deux étapes topochemiques sont identifiables dans la polymérisation en phase cristalline des PDAs : La première est la formation du radical dimère initiateur, la seconde est l'addition sur une chaîne en cours de croissance d'un monomère sur le radical en bout de chaîne. Nous notons donc qu'une initiation topochemique est toujours possible, mais pour une distorsion de la maille trop importante, la cristallinité ne pourra être conservée.

L'initiation de la polymérisation en phase cristalline est endothermique (voir ref. [9]) et peut avoir plusieurs origines : thermique à partir de l'état fondamental, électromagnétique à partir du premier état excité du monomère sous irradiation U.V, ou γ . La réactivité de la réaction varie fortement d'un matériau à un autre [9], et la propagation fortement exothermique [10] impose l'irréversibilité de la polymérisation.

La polymérisation en phase solide impose aussi que l'on passe du cristal non polymérisé au polymère pur sans perdre la symétrie cristalline. Entre ces deux limites extrêmes, le système peut être décrit comme une solution solide de monomère et de chaînes de polymères toutes ordonnées suivant le même axe. En effet, il n'y a en général qu'une seule direction où les DAs sont empilés de façon convenable pour permettre la polymérisation. Ceci résulte de la faible symétrie du cristal de monomère, mais nous noterons qu'il y a cependant certaines exceptions à cette règle.

1.1.2 Propriétés optiques et électroniques

Tous les polydiacétylènes cristallins partagent certaines propriétés que nous allons maintenant présenter.

- Les PDAs sont des semiconducteurs organiques à grands gaps, compris entre 2 et 3 eV selon les phases [11], et présentent d'importantes propriétés non linéaires, i.e. un grand $\chi^{(3)}$.
- Les PDAs absorbent dans le visible et le cristal de monomère dans l'U.V.. Un cristal suffisamment polymérisé a donc une couleur. Plus précisément, les couleurs bleues et rouges associées aux deux phases "bleue" et "rouge" introduites ci-après, sont celles observées en transmission sur un cristal faiblement polymérisé. Les cristaux "bleus" de PDA pur ont eux une teinte dorée en réflexion (spéculaire) due au coefficient de réflexion R élevé et associé à l'absorption très intense dans le visible. Les cristaux "rouges" virent eux plutôt au noirâtre ($R < 1$).
- La taille du motif répété est très voisine de 4.9 Å pour tous les PDAs [15].
- L'excitation optique de ces matériaux est un exciton (une paire électron trou liée par interaction de Coulomb) présentant une grande énergie de liaison (environ 0.5 eV) et un rayon de Bohr de l'ordre de 20 Å [16].
- Les propriétés optiques et électroniques des PDAs sont très anisotropes de par l'alignement des chaînes dans le cristal de monomère. Ainsi le rapport dichroïque linéaire, c'est à dire le rapport des coefficients d'absorption parallèlement et perpendiculairement à l'axe des chaînes, est de l'ordre de 250 pour les chaînes bleues de 4BCMU. Le dichroïsme des cristaux massifs est plus faible.

Nous allons maintenant introduire les caractéristiques générales du PDA dont ce mémoire fait l'objet, c'est à dire les chaînes de poly-3BCMU.

1.2 Les chaînes de poly-3BCMU

Les chaînes rouges de poly-3BCMU ont été très largement étudiées au cours de la thèse de R. Lécuyer [17]. Ses études, concernant l'analyse de la luminescence et de l'absorption de cristaux dilués de poly-3BCMU, ont permis de montrer que deux types de chaînes de PDAs coexistent dans le 3BCMU : les chaînes rouges et les chaînes bleues [18]. Notons dès à présent que l'utilisation de cristaux dilués en polymères donne deux avantages : elle permet de s'affranchir de l'interaction inter-chaînes, et minimise la dégradation de la qualité cristalline qui est fondamentale aux études présentées dans ce mémoire.

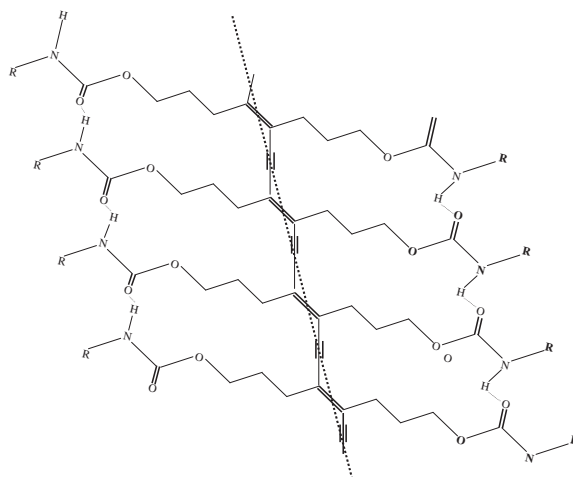


FIG. 1.1 – Structure moléculaire planaire du poly-3BCMU. La chaîne de polymère (rouge ou bleue) est représentée par le trait pointillé. Sur la figure, le radical R est le groupe $CH_2 - COO - (CH_2)_3 - CH_3$.

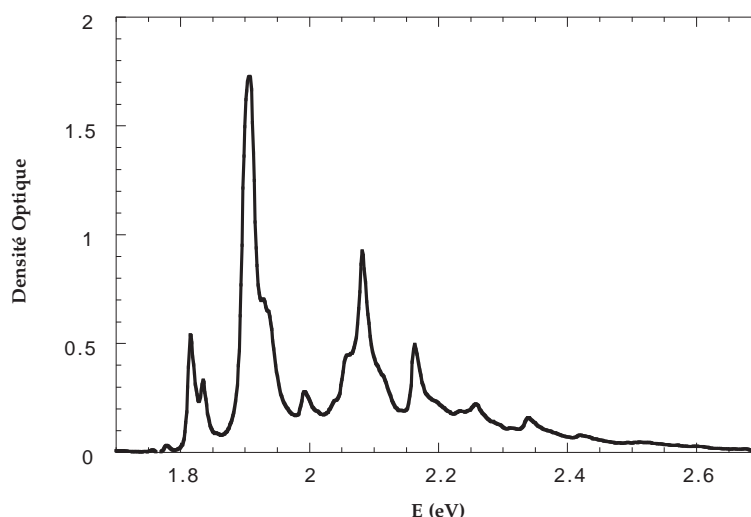
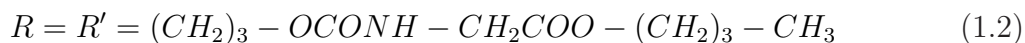


FIG. 1.2 – Spectre d'absorption d'un cristal dilué de poly-3BCMU à 15 K.

Les chaînes rouges et bleues, de même formule chimique, sont des chaînes de PDAs pour lesquelles les radicaux R et R' de la formule (1.1) sont identiques à la forme donnée

par (1.2). Ce radical commence bien par un groupement CH_2 comme attendu pour les PDAs à polymérisation topochemique [8]. La figure 1.1 montre la représentation dans le plan d'une chaîne de poly-3BCMU au sein du monomère. Sur cette figure, l'axe de la chaîne (rouge ou bleue) est matérialisée en traits pointillés.



De même formule chimique, ces deux types de chaînes présentent des propriétés optiques très différentes. Nous allons ici détailler celles portant sur l'énergie de la transition excitonique, le rendement de fluorescence, les temps de vie radiatif et non radiatif de l'exciton, et sur les différents modes de vibrations et conformations de ces chaînes.

1.2.1 Absorption-émission des chaînes rouge et bleue

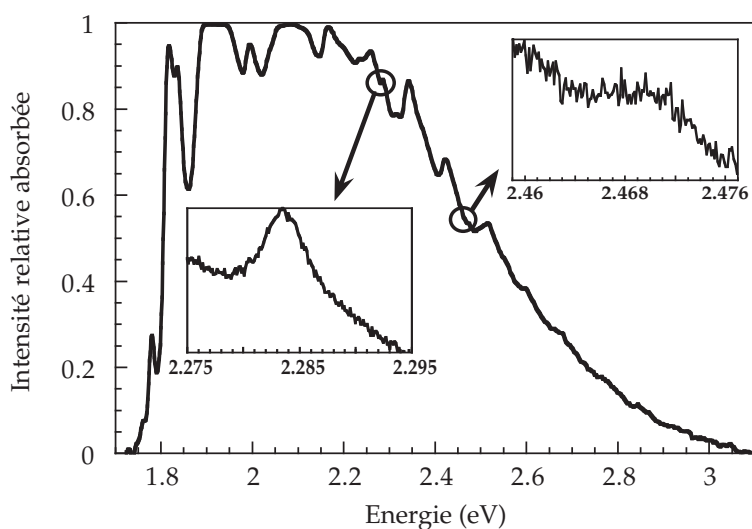


FIG. 1.3 – Spectre d'absorption d'un cristal dilué de poly-3BCMU à 24 K. L'encart montre l'absorption une fois la résolution du monochromateur accrue.

Le spectre d'absorption à 15 K d'un cristal dilué en polymères de poly-3BCMU est représenté sur la figure 1.2. On remarque une principale raie d'absorption à 1.9 eV, identifiée comme étant l'absorption bleue. Cette raie peut être modélisée par la somme de deux lorentziennes centrées en 1.901 et 1.909 eV, et de largeurs respectives de 8.5 et 8 meV. Cette raie composite est attribuée à l'absorption directe et assistée par un phonon de l'état fondamental de l'exciton bleu [19]. Le phonon mis en jeu dans la deuxième recombinaison est de fréquence tellement faible qu'il doit très probablement correspondre à un mode de vibration d'ensemble de la chaîne. En effet, des expériences de Raman résonnant ont mis en évidence un phonon à l'état fondamental de fréquence voisine de celle de ce dernier. Les autres raies d'absorption du spectre de la figure 1.2 sont pour la plupart des raies d'absorption assistées par phonons. La figure 1.4 montre les spectres d'émission des chaînes bleues et d'absorption du poly-3BCMU. Comme l'absorption dans le visible est essentiellement due aux chaînes bleues (voir figure 1.2), la figure 1.4 montre alors la superposition de l'émission et de l'absorption des chaînes bleues de poly-3BCMU. Ces deux spectres sont pratiquement l'image l'un de l'autre, excepté au niveau du pic

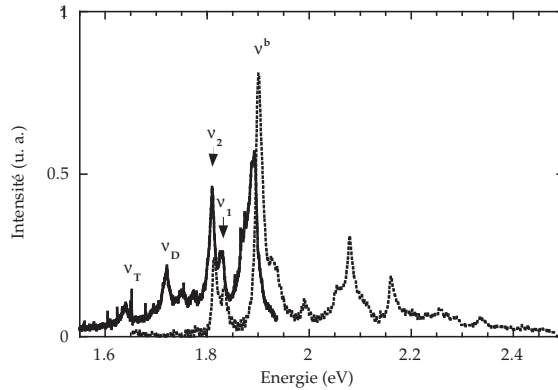


FIG. 1.4 – Spectre d’absorption (pointillé) et d’émission (trait plein) de chaînes bleues de poly-3BCMU. Le spectre d’émission est obtenu par collection de la luminescence de l’échantillon excité à 2.49 eV.

principal où la réabsorption déplace vers le rouge la raie d’émission. Les chaînes bleues de poly-3BCMU montrent ainsi une fluorescence de résonance.

Comme le montre la figure 1.5, le spectre de fluorescence d’un cristal dilué de poly-3BCMU comporte aussi une raie d’émission intense et placée à plus haute énergie que celle des chaînes bleues. La couleur qui lui est associée conduit à l’attribuer à une autre population de chaînes : les chaînes ”rouges”. Nous noterons qu’en analysant finement le spectre d’absorption du poly-3BCMU, i.e. en augmentant la résolution du monochromateur utilisé pour la détection, nous pouvons observer l’absorption de ce deuxième type de chaînes qui est centrée à 2.28 eV (voir figure 1.3). Le caractère peu intense de ce pic montre que les chaînes rouges sont minoritaires dans le cristal par rapport aux chaînes bleues, mais comme nous venons de le mentionner fortement luminescentes.

Le spectre de fluorescence des chaînes rouges (figure 1.5) comporte tout d’abord une raie principale centrée à 2.28 eV qui correspond à la recombinaison directe de l’exciton rouge. Cette raie très intense est lorentzienne pour des températures T supérieures à 40 K en macro-luminescence. Les autres raies du spectre correspondent à des recombinaisons excitoniques assistées par des phonons longitudinaux optiques de la chaîne. Celles-ci seront dans la suite de ce mémoire qualifiées de raies vibroniques. Elles correspondent à la recombinaison radiative de l’exciton rouge avec émission coïncidente d’un phonon longitudinal optique de la chaîne. Leur forme est asymétrique, i.e. que le flanc basse énergie est lorentzien, le flanc haute énergie est lui plus élargi. Nous montrerons dans le chapitre 4 que la forme d’émission vibronique fournit d’importantes informations sur les propriétés électroniques de l’exciton rouge. Les deux principales raies vibroniques sont dénotées D et T et centrées en 2.09 et 2.01 eV. Les phonons optiques mis en jeu dans ces deux émissions sont respectivement associés à des modes normaux contenant essentiellement l’étirement de la double et de la triple liaison carbone-carbone. La figure 1.6 montre le spectre d’excitation des chaînes rouges à 15 K. On remarque, en comparant ce spectre à celui de la figure 1.5, que les chaînes rouges tout comme les chaînes bleues montrent une fluorescence de résonance.

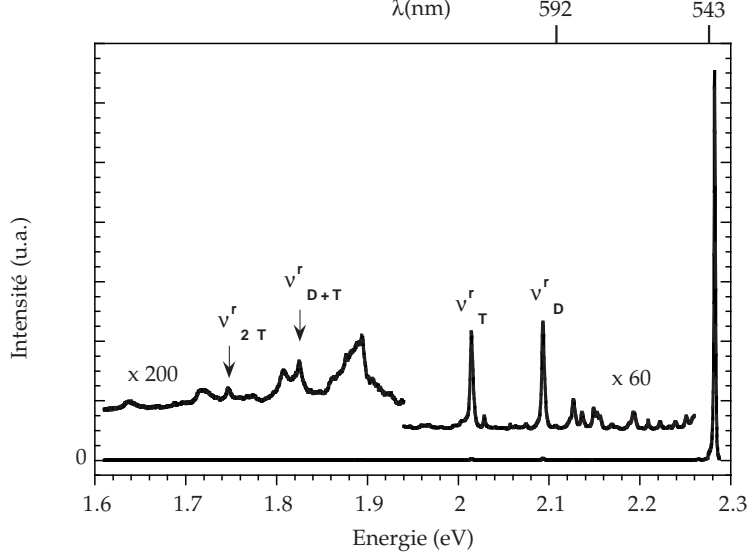


FIG. 1.5 – Spectre de fluorescence d’un cristal dilué de poly-3BCMU à 15K.

1.2.2 Rendement de fluorescence, temps de vie des excitons rouge et bleu

Des mesures absolues de photoluminescence ont permis de déduire le rendement de fluorescence des chaînes rouges de poly-3BCMU, η_F^r . Ce dernier étant le rapport entre le nombre de photons émis par unité de volume et le nombre de photons absorbés dans cette même unité de volume, sa mesure nécessite une calibration de l’expérience de luminescence. A 15 K, $\eta_F^r = 0.3$. Le rapport des rendements de fluorescence des deux types de chaînes de poly-3BCMU ayant par ailleurs été mesuré comme valant 2500 à cette température, la mesure de η_F^r donne un rendement de fluorescence d’environ 10^{-4} pour les chaînes bleues à 15 K. Des expériences d’up conversion menées sur les chaînes bleues ont de plus montré que le temps de vie effectif de l’exciton bleu est d’environ 140 fs à basse température [19]. Le rendement quantique étant défini comme le rapport entre le temps de vie effectif et le temps de vie radiatif, $\eta = \tau_{eff} / \tau_{rad}$, nous déduisons qu’à 15 K le temps de vie radiatif de l’exciton bleu, τ_{rad}^b , est d’environ une nanoseconde, tandis que le temps de vie non radiatif est lui de 160 fs [20]. Nous noterons que cette valeur de τ_{rad}^b est typique pour une transition excitonique dont la force d’oscillateur est voisine de un [21].

Pour les chaînes rouges, le rendement quantique de fluorescence montre une décroissance monotone de 10 à 70 K. De son côté, le temps de vie effectif de l’exciton rouge croît jusqu’à 40 K, puis décroît. Comme dans le cas des chaînes bleues, ces deux mesures ont permis de remonter aux temps de vie radiatif et non radiatif de l’exciton rouge. En effet des variations de η_F^r et τ_{eff}^r avec la température, nous déduisons que $\tau_{n.rad}^r \approx 140$ ps et $\tau_{rad}^r \approx 80\sqrt{T}$ ps jusqu’à 60 K [22] (T désigne ici la température en Kelvin). Notons que cette dépendance du temps de vie radiatif de l’exciton rouge avec la température est caractéristique d’un exciton quasi-unidimensionnel dont le centre de masse est décrit par une bande dans l’espace réciproque [57]. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le chapitre 4 et montrerons que ce modèle est le seul permettant de rendre compte des propriétés électroniques de l’exciton rouge.

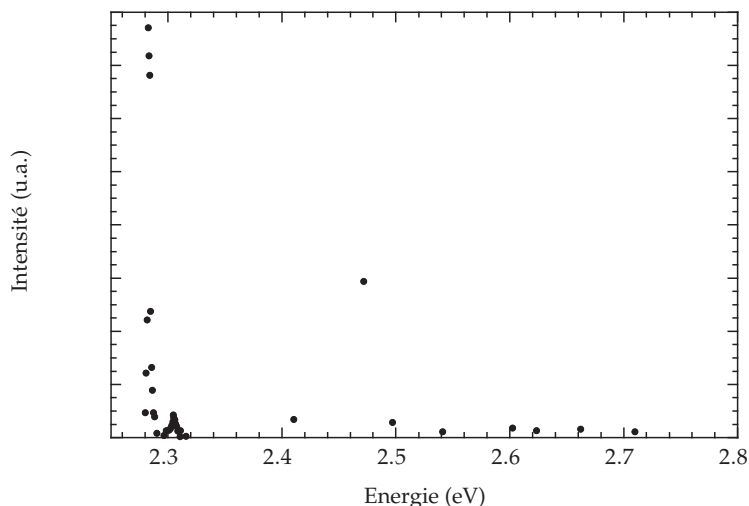


FIG. 1.6 – Spectre d’excitation de photoluminescence des chaînes rouges de poly-3BCMUs à 15 K.

Des résultats précédents, nous concluons que les chemins de relaxation des excitons bleu et rouge sont très différents. Tout d’abord, les valeurs mesurées pour τ_{rad}^b et $\tau_{n.rad}^b$ montrent que la relaxation bleue est très clairement dominée par des canaux non radiatifs. La fluorescence des chaînes bleues étant très faible, ces canaux non radiatifs sont probablement associés à des états non radiants du gap excitonique fortement couplés aux états radiants. Pour l’exciton rouge, la relaxation vers des canaux non radiatifs semble très différente. En effet, le fort rendement de fluorescence des chaînes rouges suggère que le gap excitonique rouge soit dépourvu d’états non radiants fortement couplés aux états radiants. C’est en discutant de la conformation des deux types de chaînes que nous tenterons d’introduire l’origine physique de l’absence de ce type d’états non radiants du gap excitonique rouge.

1.2.3 Modes de vibrations et conformation spatiale des chaînes de poly-3BCMUs

Nous allons ici considérer les modes de phonons les plus énergétiques, c’est à dire les phonons optiques des chaînes de poly-3BCMUs. D’après la géométrie des chaînes, ces derniers sont tous du type longitudinal optique, si bien que dans la suite de ce mémoire, nous dénoterons par phonons optiques de la chaîne ces phonons longitudinaux optiques. Les chaînes de poly-3BCMUs présentent un grande variété de phonons optiques. Notez que ce résultat est quelque peu surprenant. En effet, un modèle à deux dimensions du squelette du PDA ne prévoit que quatre modes optiques quand expérimentalement nous en observons beaucoup plus. Concentrons nous maintenant sur deux modes de phonons importants, les phonons D et T qui sont respectivement associés à l’étirement de la double et de la triple liaison carbone-carbone. La comparaison des spectres de luminescence et de spectroscopie Raman des chaînes bleues et rouges montre que ces deux types de phonons optiques sont présents mais d’énergies différentes qui sont répertoriées dans le tableau ci dessous.

	E_D	E_T
rouge	181 meV	267.8 meV
bleue	189.1 meV	261 meV

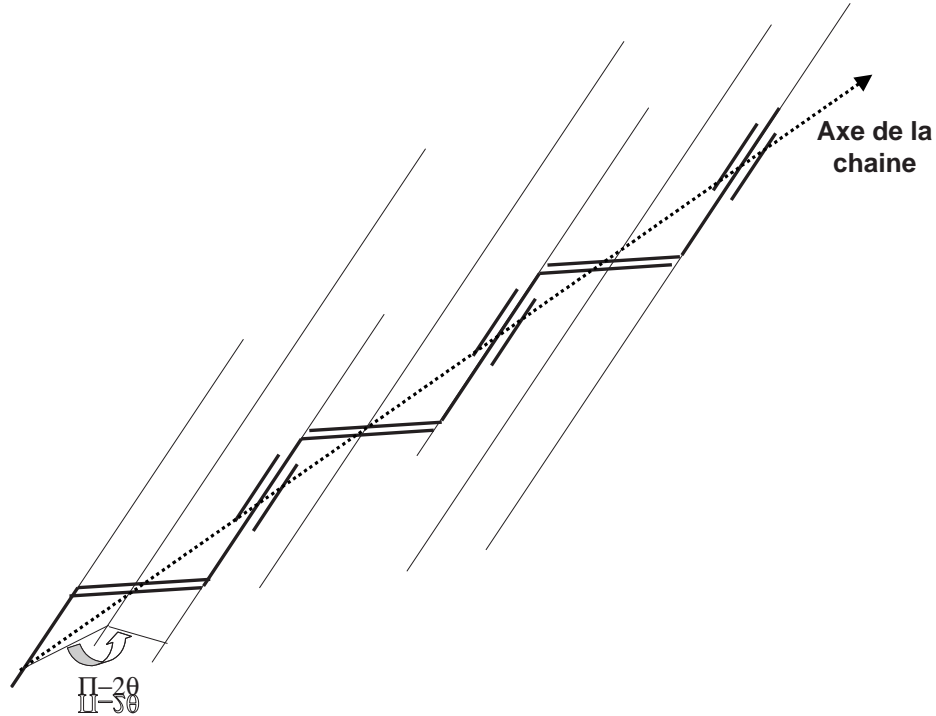


FIG. 1.7 – Conformation de la chaîne rouge sous forme de ruban ondulé

Les faibles différences d'énergie des phonons D et T dans les phases bleues et rouges sous entendent que les conformations spatiales des chaînes sont voisines. (Notez que cette similitude d'énergie vaut en fait pour tous les modes de phonons optiques.) La conformation spatiale des chaînes bleues est assez bien connue, il s'agit d'une chaîne plane dont les longueurs de liaisons valent $4.9 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [15, 23]. La conformation rouge est en revanche mal connue de par la mauvaise qualité des cristaux rouges. La structure la mieux étudiée concerne la phase rouge du TCDU, et indique de faibles différences sur les longueurs de liaisons entre les deux phases [21]. La conformation spatiale des chaînes rouges la plus vraisemblable a été imaginée sous forme d'un ruban ondulé présenté par la figure 1.7 [17]. Les travaux des membres de l'équipe de T. Kobayashi ont de plus montré que l'ajustement du paramètre θ à 30° permet d'augmenter l'énergie de la transition excitonique de 0.3 eV par rapport à la conformation plane, i.e. de passer de la transition bleue à la transition rouge. Le faible rendement de fluorescence des chaînes bleues a aussi été attribué à une relaxation de l'exciton bleu dominée par des canaux non radiatifs placés dans le gap de la transition excitonique. Pour les chaînes rouges, la torsion de la chaîne joue un rôle important puisqu'elle peut augmenter l'énergie de ces états non radiants pour éventuellement les placer à une énergie supérieure à celle de la transition. Le rendement de fluorescence serait dans ce cas considérablement accru et pourrait passer

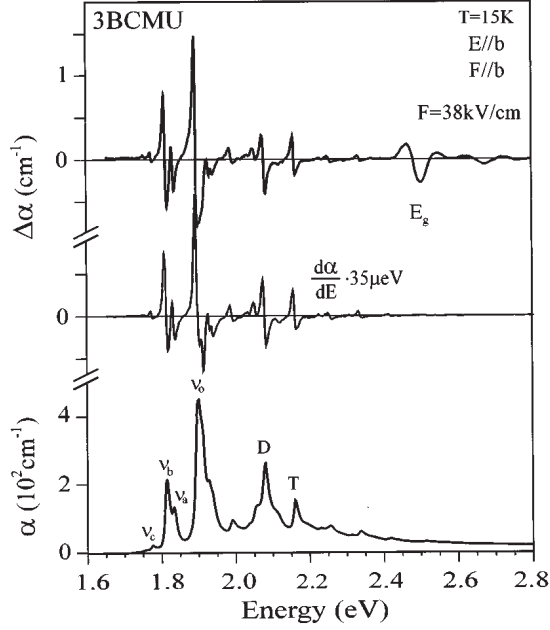


FIG. 1.8 – Comparaison entre le spectre d'électro-absorption d'un cristal dilué de poly-3BCMU et le spectre d'absorption ainsi que sa dérivée par rapport à l'énergie à 15 K.

de 10^{-4} à 0.3, i.e. de celui de la phase bleue à celui de la phase rouge. Nous noterons qu'aucun calcul n'est venu confirmer cette hypothèse. La forte fluorescence des chaînes rouges la conforte mais aucun modèle convaincant n'a pour le moment été établi. Les différences de structure électronique des deux types de chaînes semblent donc provenir de variations de conformations, plane pour les chaînes bleues, et sous forme de ruban ondulé pour les chaînes rouges. D'après les résultats que nous venons de présenter, il est certain que les conformations des deux types de chaînes sont différentes, mais, nous pouvons très justement nous étonner qu'une si faible différence de conformation entraîne des conséquences si spectaculaires sur les propriétés des états électroniques.

1.2.4 Energie de liaison et rayon de Bohr de l'exciton

Des mesures d'électro-absorption conduites par A. Horvath et G. Weiser ont permis de déterminer le rayon de Bohr et l'énergie de liaison de l'exciton bleu [11]. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, l'absorption de cristaux dilués poly-3BCMU est gouvernée dans le visible par les chaînes bleues (voir figure 1.4). Ces mesures d'absorption modulée par champ électrique ne peuvent alors être conduites sur les chaînes rouges de poly-3BCMU. Cependant, la proximité des conformations des deux types de chaînes nous permet de conclure que les paramètres déduits pour l'exciton bleu doivent être très voisins de ceux de l'exciton rouge. Nous montrerons en effet dans le chapitre 3 que l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton rouge sont dominés par la géométrie de la chaîne.

La figure 1.8 présente le spectre d'électro-absorption ($\Delta\alpha(E)$) d'un cristal dilué de poly-3BCMU à 15 K. Sont aussi présentés le spectre d'absorption du même cristal ($\alpha(E)$) et sa dérivée par rapport à l'énergie ($\alpha'(E)$). Nous remarquons tout d'abord que les variations de $\Delta\alpha(E)$ et de $\alpha'(E)$ sont identiques jusqu'à 2.4 eV, énergie à laquelle $\Delta\alpha(E)$ montre une oscillation absente sur la mesure de $\alpha'(E)$. Distinguons donc deux zones dans

le spectre d'électro-absorption : la première située à basse énergie correspondant à la région où $\Delta\alpha(E)$ et $\alpha'(E)$ coïncident, et la deuxième située au dessus de 2.4 eV. L'analyse de ces deux parties du spectre de $\Delta\alpha(E)$ est en fait très différente.

Entre 1.8 et 2.2 eV, $\Delta\alpha(E)$ comporte une série de zéros, dont la position correspond à celle des maxima des différentes raies d'absorption de l'exciton bleu : directe (ν_0) et assistées par phonon optique ($\nu_D, \nu_T..$). Dans cette région où l'excitation optique est de type excitonique, le champ électrique appliqué induit un transfert des deux charges $\pm e$ qui composent l'exciton, et conduit à un déplacement en énergie des raies d'absorption de l'exciton bleu. C'est l'effet Stark de l'exciton. Ainsi, si on applique un champ électrique de fréquence f polarisé le long de la chaîne, la variation que l'on mesure en électro-absorption n'est autre que la dérivée de l'absorption [13]. Pour confirmer cette interprétation A. Horvath et al. ont montré que le déplacement des raies d'absorption dans ce régime excitonique montre comme prévu théoriquement une variation quadratique en fonction du champ appliqué. Notez que ce résultat n'est valable que lorsque le champ est suffisamment faible pour être traité en perturbation. Du déplacement Stark des raies d'absorption on tire alors la polarisabilité de l'exciton bleu, qui dans un modèle classique à deux charges, donne une estimation du rayon de Bohr, 12 Å dans notre cas [11].

L'oscillation que montre $\Delta\alpha(E)$ à partir de 2.4 eV, i.e. 600 meV au delà de l'absorption directe par l'exciton bleu, joue un rôle essentiel dans l'analyse du spectre d'électro-absorption. Les travaux théoriques de David Aspnes montrent que cette oscillation dérive de l'absorption des photons incidents, qui génère des paires (électron-trou) libres sur la chaîne bleue de poly-3BCMU [14]. En effet, dans un modèle de porteurs libres sous champ électrique constant, Aspnes montre que la solution de l'équation de Schrödinger s'écrit sous forme de fonctions d'Airy (fonctions oscillantes), et qu'au dessus du seuil d'ionisation, la variation en énergie de la partie imaginaire de la constante diélectrique s'exprime elle aussi en termes de fonctions d'Airy. C'est l'effet Franz Keldysh. On montre alors que l'élargissement des raies d'électro-absorption varie en fonction du champ F appliqué comme $F^{2/3}$, l'amplitude de $\Delta\alpha$ varie elle comme $F^{1/3}$ pour des champs intenses. A. Horvath et G. Weiser ont pu vérifier ces deux propriétés dans le cas des chaînes bleues de poly-3BCMU et donc déduire que $E_g=2.4$ eV correspondait au seuil de photo-ionisation de la chaîne bleue. De cette valeur, nous déduisons que l'exciton bleu a une énergie de liaison de l'ordre de 600 meV. Notons que l'observation de l'effet Franz Keldysh nécessite une importante longueur de cohérence des porteurs, ce qui indique que les chaînes bleues de poly-3BCMU sont très bien alignées dans un potentiel homogène, celui du cristal de monomère.

1.2.5 Obtention de cristaux très dilués en polymères

Les échantillons de 3BCMU extrêmement dilués en polymères ont été utilisés pour toutes les études expérimentales présentées dans les chapitres suivants. La première étape de leur préparation est la purification avant cristallisation de la poudre de monomère 3BCMU afin d'éliminer les polymères résiduels. Cette poudre est ensuite dissoute dans un solvant, typiquement de l'acétone ou du MBC, dans une erlenmeyer à 4 degrés Celsius dans l'obscurité. L'absence de rayonnements est ici fondamentale afin de limiter au maximum le taux en polymères formés dans le 3BCMU. Le solvant s'évapore ensuite progressivement laissant alors apparaître après environ 15 jours de minces cristaux faiblement bleutés de dimension typique $10 \times 6 \times 0.2$ mm³. Dans de tels cristaux, le pourcentage massique en chaînes bleues est d'environ 10^{-4} , celui en chaînes rouges de 10^{-8}

et on a ainsi un cristal pour lequel la concentration locale en chaîne rouge peut être très inférieure à une par μm^2 . Cette dernière propriété est fondamentale à toutes les études expérimentales présentées dans ce mémoire.

1.3 Conclusions

Pour conclure ce premier chapitre, nous allons tout d'abord dresser dans le tableau suivant un résumé des propriétés électroniques à basse température des excitons rouge et bleu du poly-3BCMU présentées précédemment.

X	bleu	rouge
$E_{transition}$	1.9 eV	2.28 eV
E_D, E_T	181, 261 meV	189, 267.8 meV
$E_{liaison}$	≈ 0.5 eV	?
a_B	10-20 Å	?
η_F	10^{-4}	0.3
τ_{rad}	1 ns	$80\sqrt{T}$ ps (T en K)
τ_{nr}	0.16 ps	140 ps

Dans ce chapitre, nous avons montré que les chaînes rouges de poly-3BCMU dans leur matrice cristalline sont des structures organiques semiconductrices très régulières, toutes équivalentes, dépourvues de défauts suite à leur mode de polymérisation, et de forme géométrique semblable à celle d'un fil quantique plongé dans un fort puits de potentiel, celui du cristal de monomère. Le caractère cristallin impose à ce dernier d'être périodique et très peu variable localement ce qui explique les faibles élargissements inhomogènes. Le milieu extérieur à la chaîne peut alors être traité comme un diélectrique. Notez que ces dernières remarques ne sous-entendent pas que l'interaction entre la chaîne et son environnement soit faible. En effet, nous étudierons dans la suite le couplage de l'exciton rouge avec les phonons acoustiques du monomère (chapitre 4), et l'effet du milieu extérieur sur l'énergie de liaison et sur le rayon de Bohr de l'exciton rouge (chapitre 3). Nous montrerons en outre que la faible différence de configuration spatiale rouge-bleue conduit à une énergie de liaison et un rayon de Bohr pour l'exciton rouge voisins de ceux de l'exciton bleu, i.e. qu'il est aussi fortement lié.

Enfin nous avons montré que contrairement aux chaînes bleues, les chaînes rouges sont fortement fluorescentes. D'après leurs propriétés physiques, ces chaînes semblent donc un excellent modèle d'étude des propriétés optiques des semiconducteurs unidimensionnels. Avant de développer ce point, présentons dans le chapitre suivant le dispositif expérimental utilisé pour toutes les expériences de cette thèse.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, nous présentons le principe de la micro-photoluminescence (μ -PL). Cette technique expérimentale déjà détaillée dans la thèse de Thierry Guillet, est rappelée par souci de complétude du présent manuscrit [25]. La μ -PL consiste à localement exciter un échantillon grâce à un objectif de microscope, et à collecter par ce même objectif la lumière émise. Le dispositif de μ -PL monté au laboratoire est parfaitement adapté à l'étude d'une chaîne rouge de poly-3BCMU unique et isolée dans sa matrice cristalline. On peut en effet pour des échantillons dilués, d'une part étudier les propriétés spectrales moyennes d'une chaîne unique, en excitant localement une seule chaîne et en collectant toute la luminescence émise par cette dernière, et d'autre part obtenir un profil spatial de la luminescence de la chaîne en fonction des paramètres d'excitation (e.g. : position de l'excitation le long de la chaîne, longueur d'onde, puissance d'excitation...) à l'aide du spectromètre imageur monté au laboratoire.

Ce chapitre va s'articuler en trois grandes parties. Nous allons tout d'abord introduire le processus d'excitation en μ -PL, i.e. détailler les différentes sources laser utilisées lors de nos expériences, puis présenter l'ensemble du dispositif optique. Ensuite, le cryostat élaboré au sein du laboratoire sera introduit, nous montrerons en outre comment sa stabilité fondamentale pour rester focalisé sur une même chaîne de poly-3BCMU est obtenue. Enfin, les techniques de détection, i.e. les techniques de collection et d'imagerie de la luminescence, seront développées, et nous concluons en montrant que la μ -PL donne bien accès aux propriétés optiques d'une molécule rouge unique et isolée de poly-3BCMU.

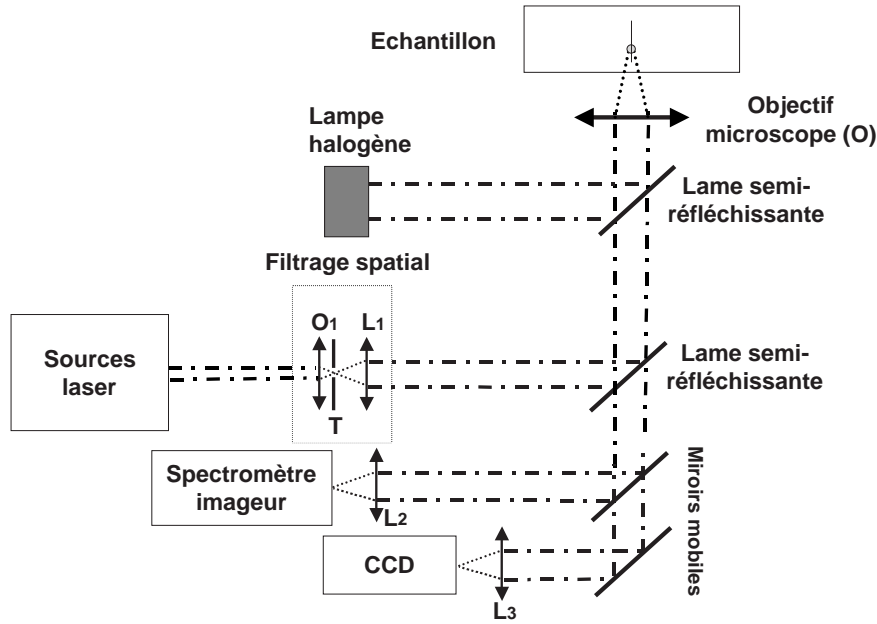


FIG. 2.1 – Représentation générale du dispositif de μ -PL.

2.1 La micro-photoluminescence

La représentation générale de l'expérience de μ -PL est donnée par la figure 2.1. Nous allons maintenant détailler la partie relative à l'excitation de l'échantillon dans une telle géométrie.

2.1.1 Les sources laser

Plusieurs sources laser ont été utilisées pour exciter les chaînes rouges de poly-3BCMU. Le laser à Argon permet de réaliser une excitation résonnante sur la raie D en absorption avec sa raie d'émission à 501.7 nm (voir figure 1.6 du chapitre 1). Si on considère que la distribution des états énergétiques de l'exciton rouge est continue, i.e. que l'exciton doit être décrit par un modèle de bande excitonique comme nous le montrerons dans le chapitre 4, lors d'une telle excitation, on prépare un état virtuel qui peut aboutir directement à la formation d'un état d'exciton en bas de bande via l'émission d'un phonon longitudinal optique D. Nous noterons que dans le cas des chaînes bleues il faut moins de 50 fs pour créer l'exciton bleu par ce processus d'excitation [19]. Plus généralement, pour la famille des polymères conjugués, le temps caractéristique de formation de l'exciton est pour ce type d'excitation toujours sub-picoseconde.

La préparation d'un état excitonique en bas de bande, i.e. en $\mathbf{k}=0$, nécessite l'utilisation d'un laser accordable afin de pomper à la résonance de la raie zéro-phonon. Les chaînes rouges de poly-3BCMU montrant une fluorescence de résonance, une excitation ayant l'énergie de l'émission zéro-phonon est donc bien une excitation résonnante. Pour nos expériences sous excitation résonnante, nous avons utilisé un laser à colorant (cou-

marine 540) pompé par le laser à Argon. On ne peut alors plus en μ -PL enregistrer la raie zéro-phonon. On suit alors une des raies d'émission vibronique, D ou T, suffisamment distantes en énergie de l'émission zéro-phonon (voir le chapitre 1 pour les énergies des phonons D et T).

2.1.2 Un microscope éclaté

En μ -PL, la résolution spatiale est donnée par la dimension de la zone éclairée, i.e., par la taille de la tache focale sur la surface de l'échantillon. La focalisation du faisceau incident par l'objectif O de la figure 2.1 permet d'obtenir une tache de dimension limitée par la diffraction de l'objectif. Celle-ci a une extension de l'ordre de λ/N_a , où N_a désigne l'ouverture numérique de l'objectif utilisé. On obtient ainsi une tache focale de l'ordre d'un à deux microns avec notre objectif d'ouverture numérique $N_a=0.6$, de focale $f= 5.6$ mm, et qui présente une distance frontale entre la dernière lentille et le point focal de 7.8 mm. Cet objectif O est corrigé pour avoir une résolution optimale tenant compte du passage du faisceau par la fenêtre du cryostat avant d'être focalisé à la surface de l'échantillon.

Pour que le dispositif présente les meilleures performances possibles, il est crucial que le faisceau focalisé par O soit parallèle et couvre toute la surface de la lentille d'entrée de l'objectif d'environ 1 cm de diamètre. La sortie du laser à Argon, ou du laser à colorant, a une extension de l'ordre du mm, et est faiblement divergente. On utilise alors un élargisseur de faisceau représenté par la partie "filtrage" du montage de la figure 2.1. Ce dernier comporte un objectif de microscope O_1 , d'ouverture numérique 0.35 et de focale 12 mm qui focalise le faisceau laser incident dans le trou de filtrage T, de diamètre 10 μ m. La lentille L_1 , de focale 80 mm, est elle positionnée de telle sorte que T soit dans son plan objet, et on réalise ainsi un faisceau parallèle de diamètre supérieur à celui de la lentille d'entrée de O. Avant d'être focalisé par O, ce faisceau traverse une lame de verre de faible coefficient de réflexion, destinée à transmettre au mieux la luminescence au dépens de la lumière qu'elle réfléchit. Ses faces ne sont pas parfaitement parallèles pour éviter que les réflexions de la lumière sur chacune de ses deux faces ne conduisent à deux taches focales sur la surface de l'échantillon. Pour les expériences sous fortes excitations, cette lame est remplacée par une autre plus réfléchissante toujours à faces non parallèles.

On notera enfin que le dispositif de filtrage permet d'augmenter la stabilité du montage puisqu'il découple la partie "sources laser" de la partie microscopie. En effet, T peut être considéré comme une source ponctuelle, parfaitement conjuguée avec la surface de l'échantillon par la lentille L_1 et l'objectif O. Le montage n'est alors plus assujéti à d'éventuelles fluctuations de direction des sources laser.

Observation de la surface de l'échantillon

Cette observation a deux grands intérêts : elle permet tout d'abord de régler la position de l'objectif O afin que la tache focale ait la dimension la plus réduite possible et aussi de déterminer la région de l'échantillon que l'on va choisir d'étudier. Afin de visualiser la surface de l'échantillon, on éclaire ce dernier avec une lampe halogène représentée sur la figure 2.1 puis on focalise la lumière collectée par O sur une caméra CCD à l'aide de la lentille L_3 de focale 400 mm. On réalise ainsi un oculaire permettant de visualiser et la surface de l'échantillon et la tache laser focalisée sur cette dernière (pendant cette mesure le faisceau laser incident est très atténué afin de ne pas saturer la caméra). Pour

l'étude des échantillons de poly-3BCMU cette mesure est importante puisque nous avons constaté que la probabilité de trouver une chaîne rouge unique et isolée est maximale dans des régions de l'échantillon très planes et faiblement pourvues de défauts.

2.2 Le cryostat

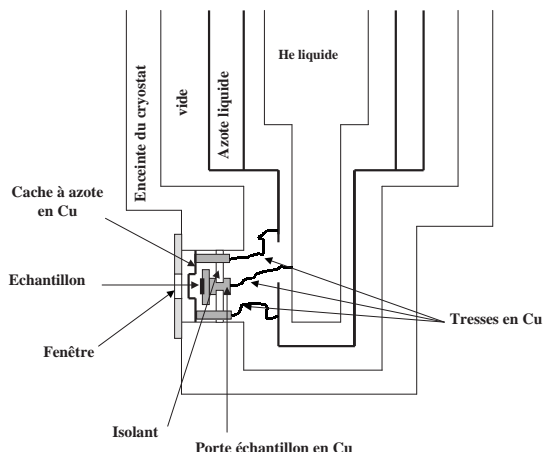


FIG. 2.2 – Schéma de la tête du cryostat utilisé en μ -PL

Le cryostat est fondamental dans le dispositif de microluminescence. Comme toutes les expériences qui vont être présentées dans ce mémoire ont été réalisées à basse température, < 50 K, l'échantillon est fixé sur le doigt froid d'un cryostat. La plus grande difficulté à laquelle nous sommes confrontés concerne bien sûr la stabilité. On doit en outre s'affranchir en μ -PL de toutes les sources de vibration, i.e. celles issues de l'évaporation de l'hélium ou de l'azote liquide, ou bien celles résultant de la dilatation thermique des matériaux composant le cryostat. L'objectif de microscope n'étant pas solidaire du cryostat, ce dernier doit être tel que l'échantillon reste immobile pendant toute la durée de la manipulation.

Un cryostat spécifique a donc été développé au laboratoire par M. Menant et D. Roditchev (figure 2.2). Dans celui-ci, la stabilité de l'échantillon est garantie à la fraction de μm près pendant 7 ou 8 heures. La distance frontale de l'objectif O n'étant que de 7.8 mm, il est aussi réalisé tel que l'échantillon soit très proche de la fenêtre optique. Le principe de fonctionnement de ce cryostat est celui d'un cryostat à doigt froid comprenant un vase à azote liquide à 77 K entourant le vase à hélium liquide à 4 K. L'échantillon est lui collé sur une plaque de cuivre reliée thermiquement au doigt froid par une tresse en cuivre. Le porte échantillon est fixé à l'enceinte extérieure du cryostat par un disque évidé de fibre de verre de faible conductivité thermique. L'échantillon est aussi couvert par un cache à azote, relié thermiquement au vase à azote, qui le protège ainsi des rayonnements extérieurs et augmente l'autonomie du cryostat.

La température la plus basse que l'on peut atteindre avec ce type de cryostat est d'environ 6 K puisque l'échantillon ne baigne pas dans l'hélium liquide. On peut par contre travailler à des températures variables entre 10 et 100 K à l'aide d'un porte échantillon

réalisé à cet effet. Celui-ci est constitué de deux pièces de cuivre séparées par une plaque de fibre de verre, une est soudée à la tresse de cuivre l'autre porte l'échantillon. La température de la première pièce est donc de 6 K et les deux pièces sont reliées par un fil de cuivre calibré de telle sorte que l'échantillon soit à une température de 10 K. Deux résistances Allen-Bradley ont été fixées à la deuxième pièce, une permet de chauffer si on lui applique une tension, la deuxième sert à mesurer la température par la valeur de sa résistance. On peut ainsi ajuster la température entre 10 et 100 K et la maintenir constante dans le temps.

2.3 La spectroscopie et l'imagerie

Le spectromètre imageur, Triax 550 Jobin Yvon, qui est utilisé dans le dispositif de microluminescence peut, soit fonctionner comme un spectromètre traditionnel, i.e. acquérir les spectres de luminescence, soit fonctionner comme un dispositif dressant l'image de la luminescence émise par la chaîne éclairée.

2.3.1 La spectroscopie

Le signal de luminescence est collecté par l'objectif O, puis focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre imageur par la lentille L_2 de focale 80 mm. Cette focale a été choisie de telle sorte que la luminescence incidente de 10 mm de diamètre couvre la totalité du réseau de 80 mm une fois focalisée dans le plan de la fente d'entrée. On obtient ainsi une résolution spectrale optimale de $50 \mu\text{eV}$ dans la gamme de longueurs d'onde analysées. Enfin le réseau que nous avons utilisé est un réseau 1200 traits/mm, et la luminescence diffractée est analysée par une caméra CCD 2000 x 800 pixels refroidie à l'azote liquide.

On notera que la résolution spectrale est meilleure en μ -PL qu'en PL classique puisque le faisceau de luminescence a une extension de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ une fois focalisé par L_2 . La largeur de la fente d'entrée étant réglée à $50 \mu\text{m}$, la luminescence n'est pas tronquée par cette dernière, mais ce sont les aberrations du spectromètre qui limitent la résolution et qui seront discutées dans le paragraphe suivant.

2.3.2 L'imagerie

Imagerie de la luminescence

Comme nous le montrerons dans le dernier chapitre de ce mémoire, éclairées sur un ou deux microns, les chaînes rouges de poly-3BCMU luminescent depuis une zone beaucoup plus étendue. Le profil spatial de la luminescence apporte donc des informations importantes pour la compréhension des mécanismes de transport de l'excitation au sein d'une chaîne unique. La diffraction du spectromètre ne se faisant que suivant une direction, l'information spatiale suivant l'axe perpendiculaire à celle-ci est conservée et permet d'obtenir une image spatiale de la luminescence. Ce procédé d'imagerie est donc très adapté à l'étude de systèmes à une dimension comme les chaînes rouges. L'acquisition de l'image est réalisée par la caméra CCD afin d'enregistrer les dimensions spectrale et spatiale de la luminescence. La taille des pixels de la CCD est de $13 \mu\text{m}$ et notre microscope a un grandissement égal à 12. On a ainsi une résolution d'un micron, i.e. que l'image d'un point d'un micron sur la surface de l'échantillon correspond à un pixel sur la CCD. En pratique on mesure une résolution de l'ordre de 1-2 microns.

Aberrations optiques

La technique d'imagerie précédemment décrite comporte d'importantes limites issues d'aberrations optiques au sein du spectromètre imageur. En effet, un objet ponctuel monochromatique du plan objet est conjugué à un point dans le plan image. La résolution optique théorique est donc d'un pixel sur la caméra CCD. Ceci n'est pourtant vérifié qu'au voisinage du centre de la matrice CCD puisqu'aux bords de celle-ci la résolution est plutôt de l'ordre de cinq pixels. Cette large différence est due à l'utilisation de miroirs sous grande incidence dans le spectromètre. Même si dans le Triax 550 le premier miroir a une forme non sphérique optimisée pour l'imagerie, la taille du champ utilisable n'est que de cent pixels environ.

2.3.3 Déplacement de l'excitation

Cette technique de déplacement de la tache d'excitation a été mise en place par Thierry Guillet lors de sa thèse, et permet d'obtenir des informations analogues à celle d'expériences réalisées par SNOM (Scanning Near-Field Optical Microscope) [25]. Le principe général est de pouvoir déplacer de manière contrôlée l'objectif de microscope, puis d'enregistrer les spectres ou images de luminescence de l'objet étudié pour chaque position d'excitation. Une platine piézo-électrique montée sur la tête du cryostat a été réalisée à cet effet. L'objectif O peut ensuite être déplacé suivant les trois axes géométriques à l'aide de céramiques piézo-électriques qui offrent un déplacement maximal de $180\ \mu\text{m}$ avec une résolution de $50\ \text{nm}$. Le déplacement de l'objectif étant négligeable devant la taille du faisceau d'attaque, la tache d'excitation n'est pas modifiée et suit les translations de l'objectif.

Cette configuration expérimentale accroît la stabilité du montage puisque l'objectif est ici solidaire du cryostat via la platine piézo-électrique. Cependant elle est assez mal adaptée à l'étude des chaînes de polymères. En effet, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la principale difficulté des expériences sur les chaînes rouges de poly-3BCMU est de localiser une chaîne unique et isolée. Ceci peut demander de très larges déplacements sur la surface de l'échantillon que ne permettent pas les céramiques piezo-électriques. Il est donc en pratique préférable de d'abord déterminer par les déplacements micrométriques du support du cryostat une région de l'échantillon où des chaînes isolées sont présentes, avant de monter la platine piézo-électrique pour étudier une des chaînes de cette région.

2.4 Une seule chaîne rouge éclairée par micro-photoluminescence ?

Dans le chapitre 1, nous avons montré qu'il est possible de réaliser des cristaux de 3BCMU contenant en moyenne 10^{-8} de pourcentage massique en chaînes rouges. Le fort rendement de fluorescence de ces chaînes à basse température, $\eta_F=0.3$, combiné à leur forte dilution dans le cristal de monomère, permet par μ -PL d'observer une chaîne rouge unique et isolée dans sa matrice cristalline [24]. Pour ce faire, on déplace la tache d'excitation sur la surface de l'échantillon tout en enregistrant la luminescence zéro-phonon, intense puisque l'essentiel de l'émission ou de l'absorption des chaînes rouges se fait dans la raie zéro-phonon. La figure 2.3 montre cette émission pour différentes positions d'excitation sur l'échantillon à $10\ \text{K}$. L'encart (a) présente la raie zéro-phonon pour une excitation

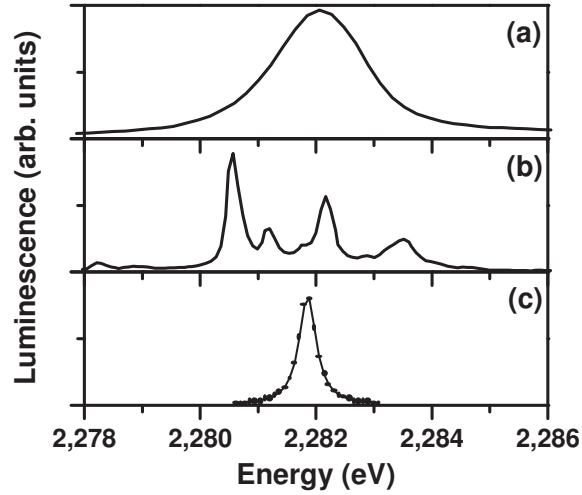


FIG. 2.3 – Émission zéro-phonon pour une excitation en macro-luminescence (a) et pour une excitation en μ -PL à deux positions sur l'échantillon ((b) et (c)) à 10 K.

en macro-luminescence. La raie est issue de la superposition des émissions zéro-phonon de l'ensemble des chaînes éclairées, c'est donc une raie d'émission inhomogène. La figure (b) montre l'émission zéro-phonon enregistrée en μ -PL. On remarque une répartition de pics fins lorentziens répartis dans la largeur de raie inhomogène, chacun correspondant à l'émission d'une chaîne unique. Ces pics ne sont pas d'intensités égales puisque les chaînes émettrices ne sont bien sûr pas éclairées également. Enfin, l'encart (c) présente une seule raie fine, lorentzienne, attribuée à l'émission zéro-phonon d'une chaîne rouge unique et isolée dans sa matrice cristalline. On a ainsi accès la largeur de raie homogène et aux propriétés optiques d'une chaîne unique.

Chapitre 3

Considérations théoriques

Les électrons et les trous des structures semiconductrices interagissant par le potentiel Coulombien peuvent former un état lié appelé exciton. La théorie des excitons d'abord formulée par Frenkel [27], a été reprise par Peierls [28], puis développée par Wannier [29]. Deux approches conceptuellement distinctes permettent de décrire les propriétés électroniques de tous les types d'excitons.

Le modèle de Frenkel est adapté à l'étude des systèmes moléculaires, où l'exciton est introduit à partir des états moléculaires délocalisés.

Dans le modèle de Wannier, l'exciton est introduit à partir des paires (électron-trou) par l'interaction Coulombienne entre ces deux types de porteurs.

Dans le chapitre 1, nous introduisons la conformation spatiale la plus probable pour les chaînes rouges de poly-3BCMU. D'après celle-ci, nous remarquons que la chaîne de polymère est un système covalent quasi-unidimensionnel qui ressemble beaucoup aux fils quantiques à semiconducteur. Partant de ce résultat, pour décrire les propriétés électroniques de l'exciton des chaînes rouges de poly-3BCMU, nous choisissons le modèle d'exciton de Wannier que nous étudions dans ce chapitre.

Dans la première partie, nous introduisons l'opérateur de création d'un exciton à l'aide de l'hamiltonien exact d'électrons et de trous dans un semiconducteur. L'exciton est l'état propre de cet hamiltonien pour un système ne comportant qu'une paire électron-trou. Nous étudions ensuite la situation plus complexe de plusieurs paires simultanément. Nous présentons pour cela la "technique des commutateurs" mise en place par M. Combescot et O. Betbeder-Matibet qui permet de résoudre le délicat problème des excitons en interaction.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous calculons l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton des chaînes de poly-3BCMU. Nous rappelons tout d'abord le modèle approprié pour déterminer le potentiel d'interaction électron-trou dans un système quasi-unidimensionnel. Nous introduisons ensuite l'influence du désaccord entre les constantes diélectriques du système quasi-1D et de son milieu extérieur. Nous appliquons ce dernier résultat aux chaînes de poly-3BCMU pour calculer l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton. Nous montrons à partir de la conformation spatiale présentée dans le chapitre 1, que les valeurs obtenues sont voisines de celles attendues.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous étudions l'interaction entre exciton et photon dans un semiconducteur. Nous vérifions, comme l'avait prévu J. J. Hopfield, que "l'énergie issue de l'absorption optique d'un cristal n'est pas stockée dans des états d'excitons (i.e. dans des états directement couplés aux photons) mais dans des états couplés à ces états d'excitons" [32]. Nous montrons que l'absorption d'un semiconducteur

est contrôlée par le temps de vie de l'état photocréé, et que le nombre de photons absorbés est donné par une expression proche de la règle d'or de Fermi, mais avec une conservation en énergie conceptuellement différente.

3.1 Exciton, excitons en interaction

Soient $a_{\mathbf{k},s}^+$ et $b_{\mathbf{k}',m}^+$ les opérateurs de création d'un électron de moment \mathbf{k} et de spin s et d'un trou de moment \mathbf{k}' et de moment angulaire m . Dans l'hypothèse où les électrons de valence ont tous la même masse, l'hamiltonien du système électron-trou s'écrit :

$$H = H_0 + V_{eh} + V_{ee} + V_{hh} \quad (3.1)$$

Les parties cinétiques s'écrivent

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k},s} (\Delta + \epsilon_{\mathbf{k}}^e) a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s} + \sum_{\mathbf{k},m} \epsilon_{\mathbf{k}}^h b_{\mathbf{k},m}^+ b_{\mathbf{k},m} \quad (3.2)$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{e,h}} \quad (3.3)$$

$$V_{eh} = - \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q} \neq 0,s,m} V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^+ b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},m}^+ b_{\mathbf{k}',m} a_{\mathbf{k},s} \quad (3.4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q} \neq 0,s,s'} V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^+ a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},s'}^+ a_{\mathbf{k}',s'} a_{\mathbf{k},s} \quad (3.5)$$

$$V_{hh} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q} \neq 0,m,m'} V_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m}^+ b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q},m'}^+ b_{\mathbf{k}',m'} b_{\mathbf{k},m} \quad (3.6)$$

Δ représente le gap du matériau et $V_{\mathbf{q}}$ la transformée de Fourier de l'interaction Coulombienne qui dépend de la dimension du système.

3.1.1 L'exciton : état propre de l'hamiltonien à une paire

Pour un système ne comprenant qu'une seule paire électron-trou, l'état à un exciton $|X_i\rangle$ est un état propre de H , i.e., $(H - E_i)|X_i\rangle = 0$. En introduisant B_i^+ , l'opérateur de création d'un exciton $|X_i\rangle = B_i^+ |v\rangle$, où $|v\rangle$ désigne le vide de paire électron-trou, on peut montrer que B_i^+ est donné par

$$B_i^+ \equiv B_{\nu_i, \mathbf{Q}_i, s_i, m_i}^+ = \sum_{\mathbf{k}_i} \langle \mathbf{k}_i | x_{\nu_i} \rangle a_{\mathbf{K}_i^e, s_i}^+ b_{\mathbf{K}_i^h, m_i}^+ \quad (3.7)$$

les moments des électrons et des trous étant

$$\mathbf{K}_i^e = \mathbf{k}_i + \alpha_e \mathbf{Q}_i, \quad \mathbf{K}_i^h = -\mathbf{k}_i + \alpha_h \mathbf{Q}_i, \quad \alpha_{e,h} = \frac{m_{e,h}}{m_e + m_h} \quad (3.8)$$

\mathbf{Q}_i désigne le moment du centre de masse de l'exciton i , $\langle \mathbf{k}_i | x_{\nu_i} \rangle$ la fonction d'onde dans l'espace des \mathbf{k} de de son mouvement relatif, et ν_i le paramètre quantique décrivant ce mouvement relatif.

En utilisant les équations (3.1-3.8), l'équation de Schrödinger pour ce mouvement relatif s'écrit, dans l'espace des \mathbf{k} ,

$$(\epsilon_{\mathbf{k}}^e + \epsilon_{\mathbf{k}}^h) \langle \mathbf{k} | x_{\nu_i} \rangle - \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | x_{\nu_i} \rangle = \epsilon_{\nu_i} \langle \mathbf{k} | x_{\nu_i} \rangle \quad (3.9)$$

ϵ_{ν_i} étant l'énergie de l'état relatif $|x_{\nu_i}\rangle$. Il est en fait facile de vérifier que

$$HB_i^+|v\rangle = (H_0 + V_{eh})B_i^+|v\rangle = E_i|v\rangle, \quad \text{avec } E_i = \Delta + \epsilon_{\nu_i} + \frac{\hbar^2 \mathbf{Q}_i^2}{2(m_e + m_h)} \quad (3.10)$$

Soulignons que la règle de conservation du moment angulaire dans une transition optique joue souvent un rôle de sélection crucial dans de nombreux problèmes liés aux excitons. L'utilisation du moment angulaire total de l'exciton ((J,M) où (J=1,M=±1) pour des états brillants) peut alors paraître plus appropriée que les moments angulaires individuels (s,m) de l'électron et du trou [30]. Cependant, l'interaction de Coulomb est diagonale dans la base (s,m) alors qu'elle ne l'est pas dans la base (J,M). C'est pourquoi, dans des problèmes liés aux interactions entre excitons les variables (s,m) sont plus appropriées [33].

3.1.2 Opérateur de "création de Coulomb"

Dans la plupart des problèmes comportant des interactions, l'hamiltonien H est divisé en $H=H_0+V$, où H_0 est la partie sans interaction, et V le terme d'interaction, généralement traité en perturbations. Quand H est écrit comme H_0+V , les états propres de H_0 forment par ailleurs une base orthornormale, utilisable pour écrire n'importe quel état du système. Dans le cas d'excitons en interaction, ce traitement standard est impossible. En effet, prenons l'exemple simple de deux électrons (e_1, e_2) et de deux trous (h_1, h_2). V_{e_1, h_1} peut être considéré comme un terme d'interaction entre excitons si ceux-ci sont faits de (e_1, h_2) et (e_2, h_1), ou bien c'est une interaction interne à l'exciton si ceux-ci sont faits de (e_1, h_1) et (e_2, h_2). Les électrons et les trous étant des particules indiscernables, nous concluons qu'on ne peut diviser l'interaction Coulombienne (3.4) en une partie qui assurerait la liaison entre l'électron et le trou formant l'exciton, et une autre partie qui correspondrait à l'interaction avec les autres excitons.

Il est toutefois possible de faire une séparation conceptuellement analogue à H_0+V à l'aide de la technique des commutateurs. En effet, si H désigne l'hamiltonien exact du système donné par (3.1) et B_i^+ l'opérateur de création d'un état d'exciton i donné par (3.7), le commutateur de ces deux opérateurs vaut

$$[H, B_i^+] = E_i B_i^+ + V_i^+ \quad (3.11)$$

ce qui s'écrit aussi

$$HB_i^+ = B_i^+(H + E_i) + V_i^+ \quad (3.12)$$

Soit un état électron-trou quelconque $|\phi\rangle$. A l'aide de (3.12) nous pouvons écrire

$$HB_i^+|\phi\rangle = E_i B_i^+|\phi\rangle + B_i^+ H|\phi\rangle + V_i^+|\phi\rangle \quad (3.13)$$

Dans le premier terme, la contribution de l'exciton i à l'énergie du système est juste E_i , comme si cet exciton n'interagissait pas avec les autres électrons et trous de $|\phi\rangle$. Le second terme correspond à l'action de H sur $|\phi\rangle$, indépendamment de la présence de l'exciton i : Dans l'équation (3.12), l'opérateur $(H + E_i)$, à droite de B_i^+ , joue donc le rôle de la partie H_0 d'un hamiltonien H d'excitons en interaction. Le dernier terme de (3.13) correspond à l'interaction entre l'exciton i et l'état $|\phi\rangle$. L'opérateur V_i^+ décrit en fait toutes les interactions Coulombiennes possibles entre l'exciton i et le reste du système. C'est en quelque sorte l'équivalent du terme V dans la séparation H_0+V d'un système

avec interactions. Soulignons néanmoins que V_i^+ n'est pas un "vrai" potentiel, dans le sens où cet opérateur contient un terme additionnel de création d'une paire électron-trou (voir eq. (15) de [31]). C'est donc un terme de "création de Coulomb".

Le sens de V_i^+ peut encore être clarifié en calculant l'expression de son commutateur avec B_j^+ . En effet, nous obtenons

$$[V_i^+, B_j^+] = \sum_{l,n} \xi_{lnij}^{dir} B_l^+ B_n^+ \quad (3.14)$$

Le tenseur ξ_{lnij}^{dir} est composé d'une partie liée au moment angulaire et une partie liée au moment orbital indépendante. La première impose simplement que l'électron et le trou des excitons l et n aient les mêmes moments que ceux des exciton i et j . La partie orbitale correspond à toutes les interactions coulombiennes électron-électron, trou-trou, et électron-trou entre les excitons (i,j) et (l,n) quand ces états d'excitons sont formés avec les mêmes paires (l'expression exacte de ξ_{lnij}^{dir} est donné par les equations (20) à (25) de [31]). C'est pourquoi ξ_{lnij}^{dir} est appelé coefficient de diffusion Coulombien direct. Il est représenté par la figure suivante

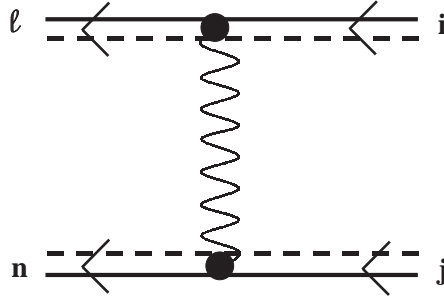


FIG. 3.1 – Interactions coulombiennes électron-électron, trou-trou, et électron-trou entre les excitons (i,j) et (l,n) .

3.1.3 Opérateur "écart aux bosons"

La procédure, décrite dans le paragraphe précédent, permet d'extraire la partie correspondant aux interactions de Coulomb entre excitons de l'ensemble des interactions coulombiennes entre électrons et trous. Il existe une autre source d'interaction entre excitons dont l'origine plus subtile découle du caractère composite des excitons. En effet, en l'absence d'interaction coulombienne, les excitons se "sentent" car ils sont formés de fermions qui doivent être dans des états quantiques différents à cause du principe d'exclusion de Pauli. Le caractère composite des excitons donne naissance à des processus d'échange. Le coefficient d'échange, λ_{lnij} qui leur est associé, est relié au fait que les excitons ne sont pas des parfaits bosons. Le moyen le plus direct pour le faire apparaître est de commencer par calculer l'opérateur "écart aux bosons" défini par $D_{i,j} = \delta_{i,j} - [B_i, B_j^+]$. En utilisant

les règles de commutation entre (a, a^+) et (b, b^+) , on peut montrer que $D_{i,j} \neq 0$ impose $s_i = s_j$ ou $m_i = m_j$. Le coefficient d'échange λ_{lnij} apparaît par :

$$[D_{li}, B_j^+] = 2 \sum_n \lambda_{lnij} B_n^+ \quad (3.15)$$

Tout comme le coefficient ξ_{lnij}^{dir} de l'équation (3.14), λ_{lnij} comporte une partie liée au moment angulaire et une partie orbitale indépendante. La première impose que l'électron de l'exciton l ait le même spin que celui de l'exciton i , alors que son trou a le même moment angulaire que celui de l'exciton j . La partie orbitale contient aussi cet échange entre les électrons et trous composant les excitons (i, j) et (l, n) . λ_{lnij} est donc qualifié de coefficient d'échange. Il est représenté par la figure suivante

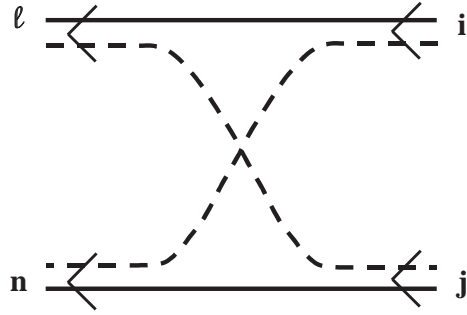


FIG. 3.2 – Interactions d'échange entre les trous des excitons (i, j) et (l, n) .

La nature composite des excitons est aussi à l'origine de

$$B_i^+ B_j^+ = - \sum_{l,n} \lambda_{lnij} B_l^+ B_n^+ \quad (3.16)$$

qui montre que toute paire d'excitons peut être écrite en fonction d'autres excitons : les états d'excitons forment donc une base surcomplète.

L'équation (3.15) montre que λ_{lnij} est un coefficient d'échange sans dimension. Pour que ce processus puisse apparaître comme un terme de diffusion exciton-exciton, il doit donc être associé à une quantité homogène à une énergie. Ceci conduit à la construction de deux termes Coulombien d'échange ξ_{lnij}^{out} et ξ_{lnij}^{in} , correspondant à des processus coulombiens entre excitons de sortie (l, n) , précédés ou suivis par un échange de porteurs entre excitons. Ils sont précisément définis par

$$\xi_{lnij}^{out} = \sum_{p,r} \xi_{lnpr}^{dir} \lambda_{prij} \quad (3.17)$$

$$\xi_{lnij}^{in} = \sum_{p,r} \lambda_{lnpr} \xi_{prij}^{dir} \quad (3.18)$$

Ces deux termes contiennent les interactions Coulombiennes entre les électrons et les trous des deux excitons, ces électrons et ces trous sont associés de façon différente dans les excitons d'entrée et de sortie. Ils sont représentés dans la figure suivante

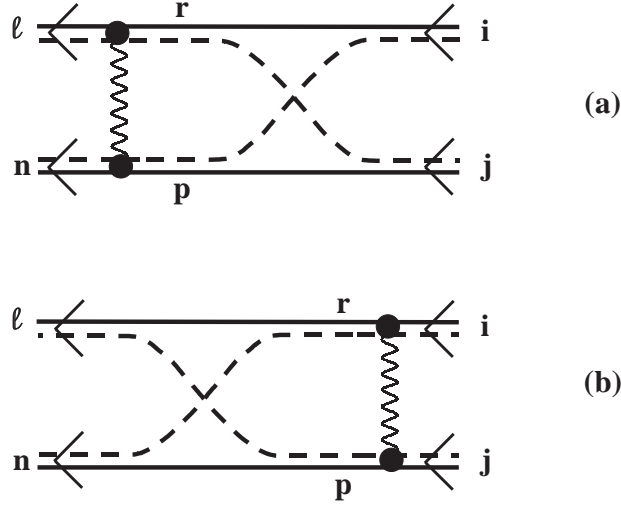


FIG. 3.3 – (a) Processus coulombien d'échange de sortie. (b) Processus coulombien d'échange d'entrée.

3.1.4 Conclusions

Dans cette partie nous avons présenté très succinctement les équations maîtresses de la "technique des commutateurs" qui permet de décrire de façon exacte les interactions entre excitons. Les deux principaux paramètres de cette technique sont ξ_{lnij}^{dir} et λ_{lnij} . Quand les excitons sont caractérisés par le spin de leur électron et de leur trou, ces deux paramètres apparaissent comme le produit d'une partie orbitale et d'une partie de spin. ξ_{lnij}^{dir} correspond à toutes les interactions coulombiennes entre les excitons (i,j) et (l,n), quand, des deux côtés, ces excitons sont formés avec les mêmes paires électron-trou (e,h) et (e',h'). Dans λ_{lnij} , les excitons (i,j) et (l,n) sont simplement formés à l'aide de différentes paires électron-trou.

Les problèmes liés aux interactions entre excitons sont en fait très subtils. En effet, l'utilisation d'un hamiltonien effectif entre excitons considérés comme de vrais bosons et séparable en $H_{eff}^{(0)} + V_{eff}$, est à première vue séduisante, mais elle se révèle être des plus périlleuse. Elle peut conduire à négliger des termes aussi grands que ceux qui sont pris en compte. La "technique des commutateurs" est à ce jour la seule méthode "sure" pour traiter des excitons en interaction.

3.2 L'exciton dans une chaîne de poly-3BCMU

Dans une structure où les électrons et les trous sont confinés à une dimension (1D), leur premier état lié excitonique montre des propriétés physiques tout à fait singulières, avec notamment une énergie de liaison infinie [36]. Ce comportement pathologique est inhérent à la dimension 1 exacte, et disparaît lors de la prise en considération de la largeur finie de la structure qui confine l'électron et le trou [37].

Dans ce paragraphe, nous choisissons de ne pas faire de distinctions entre les chaînes rouges et les chaînes bleues de poly-3BCMU. Dans le chapitre 1, nous avons montré que les conformations de ces deux types de chaînes sont très proches, et nous considérons ici une conformation unique pour les chaînes de poly-3BCMU. Celle-ci est linéaire avec une extension latérale de l'ordre du diamètre de l'orbitale atomique d'un atome de carbone, c'est à dire de 3 à 4 Å. L'exciton des chaînes de poly-3BCMU est donc confiné sur une structure qui présente de très bonnes caractéristiques quasi-unidimensionnelles.

Dans le cas des chaînes bleues de poly-3BCMU, l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton ont pu être mesurés par électro-absorption. Ces paramètres sont respectivement de l'ordre de 0.6 eV et 10 à 20 Å, et sont aussi attendus pour l'exciton rouge [11]. Malgré ce rayon de Bohr très réduit, l'exciton rouge n'est pas localisé le long de la chaîne par le désordre. Nous montrons dans le chapitre 6 que l'énergie de l'émission zéro-phonon ne varie pas sur toute la longueur de la chaîne qui est de l'ordre de 10 μm .

D'après la conformation de la chaîne, l'application directe du calcul présenté dans la référence [37] conduit à une énergie de liaison trop importante pour l'exciton rouge liée à un rayon de Bohr trop faible [25]. De même, des calculs de chimie quantique sur les polydiacétylènes et d'autres polymères conjugués prédisent une énergie de liaison de l'ordre de 2 eV [38]. La raison de ce désaccord entre les mesures expérimentales et les prédictions théoriques est évidente : Les chaînes de PDA sont dans le cristal de monomère dont il faut tenir compte. C'est en effet un milieu polarisable dont la constante diélectrique diffère de celle de la chaîne. Il influence donc les propriétés électroniques de l'exciton confiné sur la chaîne.

Dans cette partie, nous rappelons premièrement le calcul de l'énergie de liaison et du rayon de Bohr d'un exciton quasi-unidimensionnel donné dans la référence [37]. Nous étudions ensuite la situation où la constante diélectrique de la chaîne diffère de celle du milieu extérieur. Nous donnons dans ce cas la forme exacte du potentiel d'interaction électron-trou dont l'évaluation numérique est relativement complexe, nous présentons alors une forme approchée de ce dernier, basée sur une description en terme de charges images des porteurs confinés [40]. Enfin, nous appliquons ce dernier modèle au cas des chaînes de poly-3BCMU et nous discutons la validité des paramètres que nous déduisons pour l'état fondamental de l'exciton.

3.2.1 L'exciton quasi-unidimensionnel [37]

Nous considérons dans ce paragraphe un fil quantique de section rectangulaire dans le plan Oxy, et d'axe libre Oz. Les coordonnées spatiales de l'électron et du trou sont respectivement notées (x_e, y_e, z_e) et (x_h, y_h, z_h) . Dans ce cas, le potentiel d'interaction électron-trou s'écrit pour le mouvement selon Oz

$$V_{1,1;1,1}(z) = \left\langle f_{h,1} \left| \otimes \left\langle f_{e,1} \left| \frac{-e^2}{\sqrt{z^2 + (x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2}} \right| f_{e,1} \right\rangle \otimes \left| f_{h,1} \right\rangle \right\rangle \quad (3.19)$$

où $f_{e,1}$ et $f_{h,1}$ sont respectivement les fonctions propres de l'état fondamental de l'électron et du trou dans le plan Oxy. Pour des barrières infinies, elles sont identiques et valent

$$f_{(e,h),1}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \cos(\pi x_{(e,h)}/L_x) \cos(\pi y_{(e,h)}/L_y) \quad (3.20)$$

si L_x et L_y sont les dimensions du fil suivant Ox et Oy.

Nous approximons la forme exacte du potentiel d'interaction électron-trou, $V_{1,1;1,1}(z)$, par un potentiel d'interaction effectif, $V_{eff}(z)$, qui permet d'obtenir une forme analytique pour la fonction d'onde du mouvement relatif de l'état fondamental de l'exciton. Cela nous conduit à poser

$$V_{eff}(z) = -\frac{e^2}{|z| + b^*} \quad (3.21)$$

où b^* est l'élargissement effectif du fil. En posant $b^* = \frac{\lambda a_x \beta_\lambda^*}{2}$, où a_x est le rayon de Bohr à trois dimensions de l'exciton, et λ l'énergie réduite de Landau [36], M. Combescot et T. Guillet ont montré que l'expression de la fonction d'onde du mouvement relatif de l'état fondamental de l'exciton, $|\phi_{\lambda,0}\rangle$, s'écrit en fonction de β_λ^*

$$\phi_{\lambda,0}(z > 0) = A e^{-(z+\beta_\lambda^*)/2} U(-\lambda, 0, z + \beta_\lambda^*) \quad (3.22)$$

$$\phi_{\lambda,0}(z < 0) = A e^{-(-z+\beta_\lambda^*)/2} U(-\lambda, 0, -z + \beta_\lambda^*) \quad (3.23)$$

U désigne la série hypergéométrique de Kummer, les valeurs propres λ étant imposées par la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en $z=0$. Pour l'état fondamental, cette condition implique $\partial\phi_{\lambda,0}/\partial z|_{z=0} = 0$.

Comme l'énergie de l'état fondamental de l'exciton dépend de façon cruciale de b^* , ce paramètre doit être choisi de façon très soignée. Le potentiel effectif que nous construisons doit être une très bonne approximation de $V_{1,1;1,1}(z)$ sur une distance de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton. Au premier ordre, nous déterminons b^* en vérifiant

$$D(\lambda) = \langle \phi_{\lambda,0} | V_{1,1;1,1} - V_{eff} | \phi_{\lambda,0} \rangle = 0 \quad (3.24)$$

Le paramètre $0 < \lambda_0 < 1$ tel que $D(\lambda_0) = 0$, conduit à une énergie de liaison du fondamental donnée par $-R_x/\lambda_0^2$ où R_x désigne le Rydberg à trois dimensions. Le rayon de Bohr de cet état fondamental est alors donné par $a_{1D} = \sqrt{\langle \phi_{\lambda_0,0} | z^2 | \phi_{\lambda_0,0} \rangle}$.

3.2.2 Rôle de la polarisabilité du milieu environnant

Dans le modèle précédent, le potentiel d'interaction électron-trou $V_{1,1;1,1}(z)$ est obtenu en considérant que la constante diélectrique du fil, ϵ_c , est égale à celle de son environnement, ϵ_m . Pour un système de volume infini, les potentiels créés par l'électron et le trou confinés au sein du fil n'ont alors pas de conditions limites à satisfaire. Si $\epsilon_c \neq \epsilon_m$, ces derniers doivent être réécrits de façon à assurer la continuité du potentiel et de sa dérivée à l'interface entre le fil et le milieu extérieur.

Pour obtenir une forme analytique du potentiel d'interaction électron-trou, dans le cas $\epsilon_c \neq \epsilon_m$, nous considérons un fil de géométrie cylindrique [40]. Notons que M. Combescot et T. Guillet ont montré que les énergies de l'état fondamental de l'exciton obtenues pour des fils de section rectangulaire ou circulaire sont identiques [37].

Solution de l'équation de Laplace sous forme intégrale

Considérons un fil de section circulaire de rayon R . Soit une charge q , confinée en (ρ_q, θ_q, z_q) dans le fil. Elle crée le potentiel $V_q(\rho, \theta, z)$. En coordonnées polaires, l'équation de Laplace pour ce potentiel est

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial V_q}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 V_q}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 V_q}{\partial z^2} = 0 \quad (3.25)$$

En remarquant que $2/\pi \int_0^\infty \cos(kz) K_0(k\rho) dk = 1/\sqrt{\rho^2 + z^2}$, où K_0 est la fonction de Bessel K_n pour $n=0$, la forme générale des solutions de (3.25) peut s'écrire à l'intérieur comme à l'extérieur du fil, c'est à dire pour $\rho \leq R$ et $\rho \geq R$, comme

$$V_{q,int}(\rho, \theta, z) = \frac{q}{2\pi^2 \epsilon_0} \int_0^\infty [K_0(m\|\rho - \rho_q\|) + A(m)I_0(m\|\rho - \rho_q\|)] \cos(m(z - z_q)) dm \quad (3.26)$$

$$V_{q,ext}(\rho, \theta, z) = \frac{q}{2\pi^2 \epsilon_0} \int_0^\infty B(m)K_0(m\|\rho - \rho_q\|) \cos(m(z - z_q)) dm \quad (3.27)$$

où I_0 est la fonction de Bessel I_n pour $n=0$. Les constantes $A(m)$ et $B(m)$ sont déterminées par les conditions aux limites

$$\begin{aligned} (V_{q,int} - V_{q,ext})_{\rho=R} &= 0 \\ \left(\epsilon_c \frac{\partial V_{q,int}}{\partial \rho} - \epsilon_m \frac{\partial V_{q,ext}}{\partial \rho} \right)_{\rho=R} &= 0 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Potentiel d'interaction électron-trou exact

L'équation (3.19) donne l'expression du potentiel d'interaction électron-trou pour l'état fondamental de l'exciton lorsque les constantes diélectriques de la chaîne et du milieu extérieur sont égales. De manière analogue, ce même potentiel devient pour des constantes diélectriques différentes

$$\begin{aligned} V_{1,1,1,1}^{\epsilon_c \neq \epsilon_m}(z_e - z_h) &= e \langle f_{h,1} | \otimes \langle f_{e,1} | V_{e,int}(\rho_h, \theta_h, z_h) | f_{e,1} \rangle \otimes | f_{h,1} \rangle \\ &\quad - e \langle f_{h,1} | \otimes \langle f_{e,1} | V_{h,int}(\rho_e, \theta_e, z_e) | f_{e,1} \rangle \otimes | f_{h,1} \rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

où le premier terme représente la contribution de l'électron et le deuxième celle du trou. Par ailleurs, pour un fil cylindrique de rayon R , les fonctions d'onde radiales, identiques pour l'électron et le trou, sont données par

$$f_1(\rho) = \frac{J_0\left(\frac{2.4\rho}{R}\right)}{\sqrt{\pi R} J_1(2.4)} \quad (3.30)$$

La substitution de (3.30) et (3.26) dans (3.29) conduit à l'évaluation d'une intégrale cinquième d'un quotient oscillant de fonctions de Bessel. Cette intégrale est bien sûr convergente mais techniquement difficile à évaluer. Plutôt que de faire une simulation numérique complexe, nous présentons maintenant un traitement alternatif permettant d'estimer le potentiel d'interaction électron-trou. Celui-ci, de précision tout à fait suffisante, est basé sur le concept de charges images de celles confinées dans le fil de constante ϵ_c . Il présente l'énorme avantage de conduire à un potentiel d'interaction électron-trou très simple à évaluer numériquement.

Potentiel d'interaction électron-trou approximé

Lorsque l'anisotropie n'est pas trop grande, Combescot et Guillet ont montré que la forme du potentiel d'interaction électron-trou ne dépend pas de la forme de la section du fil, mais seulement de son aire [37]. Nous reprenons un fil de section rectangulaire. L'électron et le trou confinés dans le fil sont dans un milieu de constante diélectrique ϵ_c qui diffère de celle du milieu environnant du fil, ϵ_m .

Une charge confinée entre deux milieux diélectriques possède une infinité de charges images [40]. Cet effet a été étudié dans le cas de l'interaction de Coulomb d'un gaz d'électrons quasi-2D [41]. Même si dans le problème considéré ici, l'interface entre le fil et son environnement n'est pas un plan infini, nous utilisons quand même les expressions obtenues dans ce cas quasi-2D. La figure 3.4 montre la distribution des premières charges images de l'électron et du trou dans l'hypothèse précédente. L'électron confiné au sein du fil possède deux séries d'images : une suivant (Ox), de charges $-R^n e$, avec $R = (\epsilon_c - \epsilon_m)/(\epsilon_c + \epsilon_m)$, placées en $((-1)^n x_e + na, y_e, z_e)$, et une autre, suivant (Oy), de mêmes charges et placées en $(x_e, (-1)^n y_e + nb, z_e)$. Les positions des charges images du trou sont obtenues de la même manière.

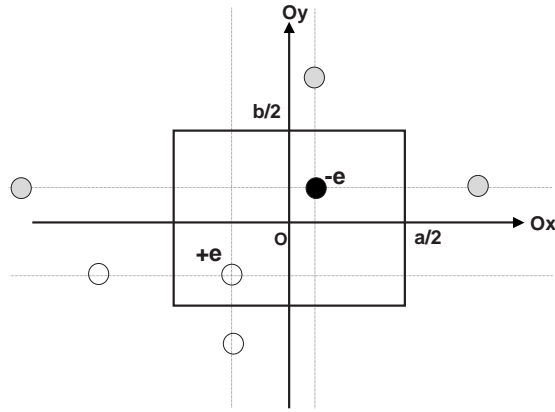


FIG. 3.4 – Représentation du fil de section rectangulaire et de constante diélectrique ϵ_c où sont confinés l'électron et le trou. Lorsque le milieu extérieur est de constante $\epsilon_m \neq \epsilon_c$, l'électron et le trou ont chacun une série d'images suivant Ox et Oy.

Ainsi, à l'expression classique du potentiel coulombien créé par l'électron, en (x,y,z) dans le milieu ϵ_c vient maintenant s'ajouter une série d'autres termes dus à la présence des diverses images dans le milieu extérieur. Ceci conduit à

$$\begin{aligned}
V_e^{(im)}(x, y, z) &= \frac{-e}{\sqrt{(x - x_e)^2 + (y - y_e)^2 + (z - z_e)^2}} \\
&- \sum_{n \neq 0} \frac{R^n e}{\sqrt{(x - ((-1)^n x_e + na))^2 + (y - y_e)^2 + (z - z_e)^2}} \\
&+ \frac{R^n e}{\sqrt{(x - x_e)^2 + (y - ((-1)^n y_e + nb))^2 + (z - z_e)^2}}
\end{aligned} \tag{3.31}$$

L'expression du potentiel créé par l'électron à l'extérieur du fil dans ce même modèle est donnée page 233 du tome III de la référence [40].

En utilisant la méthode des images que nous venons de présenter, nous concluons que le potentiel d'interaction électron-trou s'écrit pour l'état fondamental de l'exciton

$$\begin{aligned}
V_{1,1,1,1}^{(im)}(z_e - z_h) &= \left\langle f_{h,1} \left| \otimes \left\langle f_{e,1} \left| \frac{-e^2}{\sqrt{(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2 + (z_e - z_h)^2}} \right| f_{e,1} \right\rangle \otimes \left| f_{h,1} \right\rangle \right\rangle \\
&+ e \left\langle f_{h,1} \left| \otimes \left\langle f_{e,1} \left| V_e^{im}(x_h, y_h, z_h) - V_h^{im}(x_e, y_e, z_e) \right| f_{e,1} \right\rangle \otimes \left| f_{h,1} \right\rangle \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.32}$$

Cette forme du potentiel d'interaction électron-trou est beaucoup plus simple à évaluer que (3.29) puisqu'elle se réduit à une intégration quatrième d'une fraction rationnelle sur un domaine fini. Par ailleurs, tout comme dans la première section de cette partie, pour avoir une forme analytique de la fonction d'onde du mouvement relatif de l'exciton, nous approximations $V_{1,1,1,1}^{(im)}$ par

$$V_{eff}^{(im)}(z_e - z_h) = -A \frac{e^2}{|z_e - z_h| + b_{im}^*}, \quad \text{avec } b_{im}^* = \frac{\lambda_{im} a_x \beta_{im}^*}{2} \tag{3.33}$$

3.2.3 Application aux chaînes de poly-3BCMU

Comme nous l'indiquons en introduction, les chaînes de poly-3BCMU sont un excellent système quasi-unidimensionnel. D'après leur conformation que nous présentons dans le chapitre 1, la section de la chaîne peut être prise rectangulaire et de dimensions 4 Å suivant Ox et 3 Å suivant Oy. Le monomère a une constante diélectrique $\epsilon_m = 2.5 \epsilon_0$. La constante diélectrique de la chaîne n'a pu être mesurée. Pour calculer l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton rouge, nous utilisons toutefois $\epsilon_c = 10 \epsilon_0$ qui est une valeur typique de constante diélectrique de poly-acétylènes [39].

Dans cette partie, nous estimons aussi l'erreur que nous commettons en calculant le potentiel d'interaction électron-trou par la méthode des images. Nous montrons que celle-ci est de l'ordre de un pour cent. Nous en déduisons une énergie de liaison de 900 meV et un rayon de Bohr de 22 Å pour l'exciton.

Par la méthode des images, le calcul des potentiels coulombiens créés par l'électron et le trou confinés sur la chaîne est en fait approximatif. En effet, nous prenons des distributions d'images dans le monomère pour l'électron et le trou telles qu'elles sont obtenues pour une interface infinie entre deux diélectriques. Pour des chaînes de poly-3BCMU, nous ne sommes évidemment pas dans ce cas de figure. Notons néanmoins que les potentiels créés par l'électron et le trou au sein de la chaîne sont bien des solutions

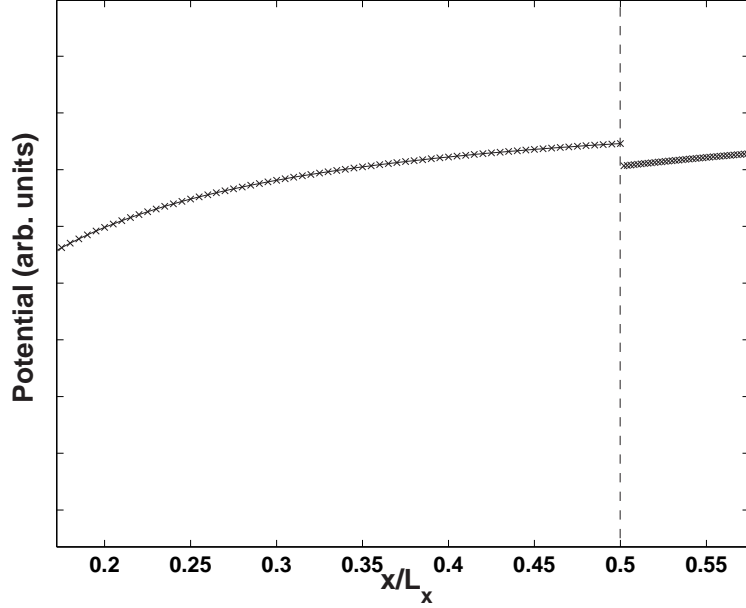


FIG. 3.5 – Potentiel créé suivant Ox par un électron placé en $(0,0,0)$ sur une chaîne de poly-3BCMU. L_x correspond à l’extension de la chaîne suivant Ox, la ligne pointillée délimite la frontière entre la chaîne et le cristal de monomère. Le potentiel à l’intérieur de la chaîne est donné par (3.31), celui à l’extérieur page 233 de [40]. Les constantes diélectriques utilisées pour cette représentation sont $\epsilon_c=10\epsilon_0$ et $\epsilon_m=2.5 \epsilon_0$.

générales de l’équation de Laplace. En effet, d’après (3.31) nous constatons que ces potentiels ont bien la forme en $1/r$ (r désigne la distance entre la charge et le point de la chaîne où le potentiel est calculé). Pour quantifier l’écart entre (3.31) et l’unique solution de l’équation de Laplace vérifiant les conditions de continuité, nous devons étudier $V_e^{(im)}$ au passage de la frontière entre la chaîne et le cristal de monomère. La figure 3.5 présente le potentiel $V_e^{(im)}$ créé suivant Ox par un électron confiné en $(0,0,0)$ sur la chaîne de poly-3BCMU. A l’interface entre la chaîne et le cristal de monomère, ce potentiel montre une discontinuité de 5%. Plus généralement, la discontinuité du potentiel déduit de la méthode des images n’excède jamais 10 % quelque soit la position de l’électron au sein de la chaîne. En conséquence, sachant que l’unique solution de l’équation de Laplace est obtenue par prolongement par continuité de $V_e^{(im)}$, nous concluons que ce potentiel est une approximation à 10 % près de la solution exacte. Par ailleurs, dans le calcul du potentiel d’interaction électron-trou, le poids du voisinage de l’interface entre la chaîne et le cristal de monomère dans l’intégrale (3.32) n’est que 0.1. Le calcul du potentiel d’interaction électron-trou par la méthode des images est donc une approximation valable à 1 % du potentiel exact dans le cas des chaînes de poly-3BCMU.

La figure 3.6 présente la variation en fonction de $z = (z_e - z_h)$ du potentiel d’interaction électron-trou (3.32) et du potentiel effectif associé, $V_{eff}^{(im)}$. Pour $A=14$ et $b_{im}^* = 4.3 \text{ \AA}$, nous remarquons que l’accord entre le potentiel "exact", $V_{1,1;1,1}^{(im)}$, et le potentiel effectif est excellent. Pour cette valeur de b_{im}^* , nous obtenons pour l’état fondamental de l’exciton $(\lambda_{im}, \beta_{im}^*)=(0.6, 0.87)$. Si nous prenons une masse effective de $0.1 m_0$ pour l’exciton, pour $\epsilon_c=10\epsilon_0$, R_x vaut 25 meV. Cela conduit à une énergie de liaison de l’exciton de 900 ± 50 meV, et un rayon de Bohr de l’ordre de $22 \pm 1 \text{ \AA}$. Comme nous l’avons mentionné

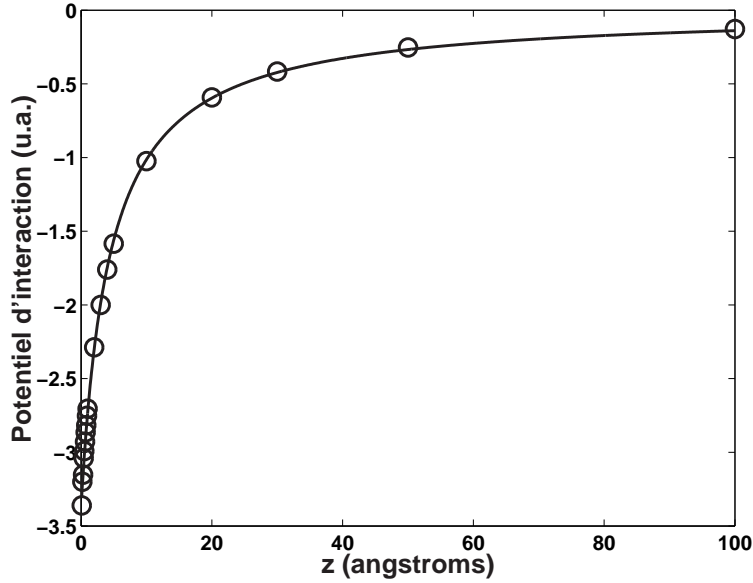


FIG. 3.6 – Cercles ouverts : potentiel d’interaction électron-trou du premier niveau excitonique calculé par la méthode des images pour $R=0.6$, $L_x=4 \text{ \AA}$, $L_y=3 \text{ \AA}$. Ligne continue : potentiel effectif donné par l’équation (3.33) avec $A=14$ et $b_{im}^*=4.3 \text{ \AA}$.

plusieurs fois dans ce mémoire, ces deux paramètres valent respectivement 600 meV et 10-20 \AA pour l’exciton des chaînes bleues de poly-3BCMU [11]. Des valeurs du même ordre sont aussi attendues pour l’exciton rouge puisque les conformations spatiales des chaînes bleues et des chaînes rouges sont en fait proches. Nous obtenons donc un bon accord entre les mesures expérimentales et notre modèle en partant de conformations identiques pour les chaînes bleues et les chaînes rouges.

Notons pour conclure cette partie que la masse effective de l’exciton rouge m_x^* a été évaluée à $0.3 \pm 0.1 m_0$. Dans le calcul précédent nous utilisons une masse effective de $0.1 m_0$. Celle-ci est en fait égale à celle de l’exciton bleu, et correspond à la masse réduite des masses de l’électron et du trou des chaînes bleues. Compte tenu des similitudes entre les chaînes rouges et bleues, il nous semble prudent de travailler avec cette valeur puisque $0.3 \pm 0.1 m_0$ n’est qu’une estimation de la masse effective de l’exciton rouge [22]. Néanmoins, si nous utilisons une masse effective de $0.3 m_0$ pour l’exciton rouge, le Rydberg à trois dimensions vaudrait 75 meV, et l’énergie de liaison de l’exciton rouge, 2.7 eV. Nous arrivons dans ce cas très loin des mesures expérimentales. Soulignons alors qu’en élargissant la section de la chaîne rouge à un carré de 8 \AA de côté, nous retrouvons pour $m_x^*=0.2 m_0$ une énergie de liaison d’un électron-volt. Ainsi, si les conformations spatiales des chaînes bleue et rouge sont très proches, si l’énergie de liaison et le rayon de Bohr des excitons bleu et rouge sont quasi-identiques, il est très probable que la masse effective de l’exciton rouge soit $0.1 m_0$ plutôt que $0.3 m_0$ [42].

3.3 Absorption excitonique résonnante : temps de vie de l'état photocréé et Règle d'or de Fermi

Dans cette partie, nous étudions l'interaction matière-laser. Dans le cadre de la physique atomique, la matière se réduit à un ensemble dilué d'atomes qui deviennent un arrangement dense et ordonné dans le cas d'un solide cristallin. Dans les deux cas, les photons induisent un couplage entre niveaux électroniques. Pour un atome à deux niveaux, l'électron oscille entre ses niveaux : c'est l'oscillation de Rabi [43]. Pour un solide cristallin, les photons sont absorbés avec un taux de transition donné par la Règle d'or de Fermi. Pour interpréter ce changement de comportement, on invoque généralement la forme de la distribution énergétique des états couplés par les photons au niveau fondamental : dans un cristal, cette distribution est continue, les oscillations de Rabi sont alors détruites par interférences.

Pour un semiconducteur, l'excitation photocréée est un exciton. Dans ce cas particulier, les états couplés optiquement à l'état fondamental ne forment pas un continuum puisque l'exciton a un moment bien défini, celui du photon incident. Par conséquent, l'argument énoncé ci dessus pour avoir une absorption des photons donnée par la Règle d'or de Fermi n'est plus valable.

En 1958, Hopfield a par ailleurs montré que les photons forment avec les excitons des états mixtes appelés polaritons. Ces derniers sont les états propres de l'hamiltonien couplé exciton-photon. Ils ne peuvent pas décroître temporellement, et ne peuvent donc conduire à l'absorption des photons incidents. D'après Hopfield, l'absorption d'un semiconducteur ne peut provenir que d'un couplage additionnel de la partie excitonique du polariton à un réservoir extérieur, les phonons du cristal par exemple [32].

Dans cette partie, nous abordons une question importante de la physique des semiconducteurs : Pourquoi pouvons nous utiliser la Règle d'or de Fermi pour calculer l'absorption de photons, quand la distribution des états photocréés n'est pas continue mais discrète ? Pour ce faire, nous suivons une approche du type atome habillé : nous considérons N photons avec la matière, atome ou semiconducteur, initialement dans son état fondamental. Nous calculons l'évolution temporelle du nombre de photons $\mathcal{N}(t)$, en considérant : la force du couplage avec la matière, le detuning de l'état excité, et son élargissement en énergie. Pour un semiconducteur, contrairement à un atome, le nombre d'électrons de valence est généralement plus grand que le nombre de photons N . Tous les photons peuvent alors être transformés en excitons : l'état fondamental du semiconducteur n'est donc pas couplé à un niveau discret, mais à N . En utilisant des opérateurs de polariton habillés par la relaxation de l'état excité, nous obtenons pour un semiconducteur comme pour un atome à deux niveaux une expression analytique du nombre de photons, $\mathcal{N}(t)$.

Nous montrons dans cette partie que si l'élargissement γ de l'état excité est petit, pour un semiconducteur $\mathcal{N}(t)$ oscille à la fréquence de Rabi du vide, Ω_1 , et à la fréquence de Rabi stimulée, $\Omega_N = \Omega_1\sqrt{N}$, pour un atome. A l'opposé, si γ est grand devant Ω_N , $\mathcal{N}(t)$ montre la même décroissance exponentielle pour le semiconducteur et l'atome à deux niveaux. Le temps caractéristique de cette décroissance a une forme semblable à celle de la Règle d'or de Fermi, mais ne peut résulter des interférences entre des transitions entre des états quasi-continus. La conservation de l'énergie qui apparaît dans cette Règle d'or de Fermi est conceptuellement nouvelle. En effet, dans la forme originale de la règle d'or de Fermi [44], la conservation de l'énergie apparaît via une fonction delta, $\delta_t(\epsilon) = \sin(\epsilon t/2)/\pi\epsilon$, qui a une largeur t^{-1} égale à l'énergie caractéristique du principe d'incertitude de Heisenberg [46]. Nous montrons que la conservation de l'énergie est ici

imposée par $\hat{\delta}_\gamma(\epsilon) = \gamma/\pi(\epsilon^2 + \gamma^2)$. Cette fonction delta a une largeur γ supérieure à la largeur t^{-1} de la règle d'or de Fermi usuelle. Ce résultat est raisonnable puisque pour $\gamma t \gg 1$, l'incertitude sur l'énergie due à l'élargissement γ est plus importante que celle du principe d'incertitude de Heisenberg. Les résultats que nous présentons dans cette partie, montrent que la règle d'or de Fermi peut être étendue aux transitions vers des niveaux discrets.

3.3.1 L'atome à deux niveaux habillé par les photons

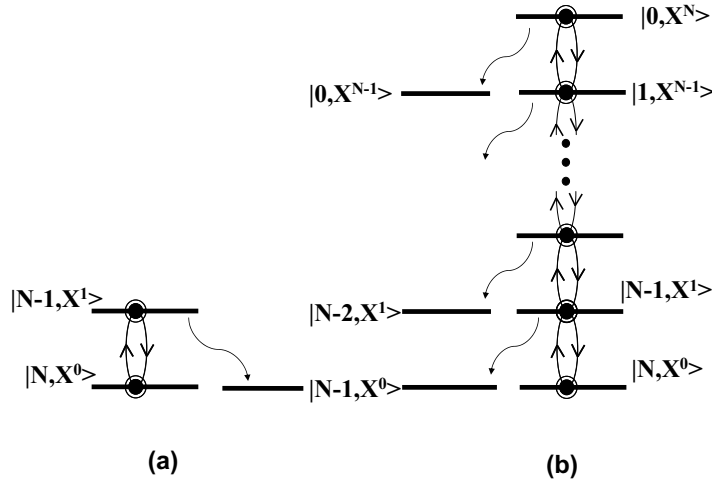


FIG. 3.7 – (a) : Absorption d'un photon qui fait passer un électron du niveau 0 au niveau 1 pour un atome à deux niveaux. La désexcitation se fait ensuite soit par réémission d'un photon, soit par un couplage externe (zig-zag). (b) Cascade d'absorption-émission pour un semiconducteur interagissant avec N photons. Comme pour l'atome à deux niveaux, les flèches en zig-zag représentent la fuite par couplage externe.

Nous présentons dans cette partie les résultats de l'atome habillé sous une forme un peu particulière [43]. Celle-ci nous permet de souligner les différences entre un atome à deux niveaux et un exciton.

Pour un atome à deux niveaux, un photon transfère l'électron du niveau 0 vers le niveau 1 en laissant ainsi un trou sur le niveau 0 (voir fig.3.7.a). Une fois sur le niveau 1, l'électron peut être désexcité soit en rémettant le même photon, soit par un canal de relaxation non radiatif. L'hamiltonien du système (atome+photon) s'écrit

$$H = \omega_p A^+ A + (\omega_x - i\gamma) B^+ B + (\mu^* B^+ A + h.c) \quad (3.34)$$

ω_p est l'énergie du photon, ω_x la différence d'énergie entre les niveaux 0 et 1, et $\gamma = 1/2\tau$ l'élargissement du niveau 1 induit par un temps de vie τ fini. μ est l'élément de matrice pour la transformation d'un photon en une excitation. A^+ est l'opérateur de création d'un photon, et B^+ celui d'une excitation. Dans le cas d'un atome à deux niveaux, ce dernier est tel que : $B^+ |X^0\rangle = |X^1\rangle$, $B |X^1\rangle = |X^0\rangle$, et $B^+ |X^1\rangle = B |X^0\rangle = 0$. $|X^0\rangle$ et $|X^1\rangle$ correspondent aux états où l'électron est respectivement sur les états 0 et 1.

A l'état initial, nous considérons que le système comporte N photons et l'atome dans son état fondamental. La fonction d'onde de ce système s'écrit $|\psi_N(t=0)\rangle = |N, X^0\rangle$. Le couplage entre l'atome et les photons peut le faire transiter vers $|N-1, X^1\rangle$. Les valeurs propres de l'hamiltonien H dans ce sous espace sont

$$E_N^{(\pm)} = N\omega_p + (\tilde{\Delta} \pm \tilde{\Omega}_N)/2 \quad (3.35)$$

$\tilde{\Delta} = \Delta - i\gamma$ où $\Delta = \omega_x - \omega_p$ représente le désaccord de fréquence, $\tilde{\Omega}_N^2 = \tilde{\Delta}^2 + \Omega_N^2$ où $\Omega_N = \sqrt{4N\mu\mu^*} = \Omega_1\sqrt{N}$ correspond à la fréquence de Rabi stimulée. A partir des états propres associés à (3.35), il est facile de montrer que $|\psi_N(t)\rangle = e^{-iHt}|\psi_N(0)\rangle$ s'écrit $\sum_{p=(0,1)} \alpha_N^{(p)}(t)|N-p, X^p\rangle$, à un terme de phase près, où les préfacteurs valent

$$\alpha_N^{(0)}(t) = e^{-\gamma t/2} \left[\cos(\tilde{\Omega}_N t/2) + i(\tilde{\Delta}/\tilde{\Omega}_N) \sin(\tilde{\Omega}_N t/2) \right] \quad (3.36)$$

$$\alpha_N^{(1)}(t) = -ie^{-\gamma t/2} (2\mu^* \sqrt{N}/\tilde{\Omega}_N) \sin(\tilde{\Omega}_N t/2) \quad (3.37)$$

en accord avec la référence [43].

Pour un atome à deux niveaux initialement dans son état fondamental, le nombre de photons $\langle \psi_N(t) | A^+ A | \psi_N(t) \rangle$ vaut

$$\mathcal{N}_a(t) = N[P_N^{(0)}(t) + P_N^{(1)}(t)] - P_N^{(1)}(t) \quad (3.38)$$

$P_N^{(p)}(t) = |\alpha_N^{(p)}(t)|^2$ étant la probabilité pour l'atome d'avoir 0 excitation ($p=0$), ou une excitation ($p=1$). D'après les équations (3.36,3.37), ces dernières s'écrivent

$$P_N^{(1)}(t) = \frac{e^{-\gamma t}}{2} \frac{\Omega_N^2}{|\tilde{\Omega}_N^2|} [ch(tO'_N) - \cos(tO_N)] \quad (3.39)$$

$$P_N^{(0)}(t) = e^{-\gamma t} \left[I_N^+ ch(tO'_N) - D_N sh(tO'_N) + I_N^- \cos(tO_N) - D'_N \sin(tO_N) \right] \quad (3.40)$$

où : $\tilde{\Omega}_N = O_N + iO'_N$, $\tilde{\Delta}/\tilde{\Omega}_N = D_N + iD'_N$, et $I_N^{(\pm)} = (1 \pm |\tilde{\Delta}^2/\tilde{\Omega}_N^2|)/2$.

3.3.2 Le concept de polariton dans un semiconducteur

Le traitement de l'interaction entre un semiconducteur et des photons peut être fait de façon similaire à celui d'un atome à deux niveaux. Néanmoins, pour un semiconducteur, après la transformation d'un photon en un exciton, un autre électron de la bande de valence peut être excité, puis un autre, et ce jusqu'à ce que tous les photons aient disparu. Nous supposons dans cette description que le nombre de photons N est bien sûr inférieur au nombre d'électrons de valence. Par ailleurs, N ne peut être trop important si nous souhaitons considérer que ce processus génère N excitons n'interagissant pas entre eux. Cette approximation impose plus précisément que $N(a_x/L)^d \ll 1$, où a_x désigne le rayon de Bohr de l'exciton, L la dimension de l'échantillon, et d la dimension de l'espace. Dans cette limite, les excitons apparaissent comme un gaz de bosons sans interaction. L'hamiltonien du système couplé exciton-photon correspond alors à l'équation (3.34), où B^+ représente cette fois l'opérateur de création d'un exciton. Ce dernier est tel que $B^+|X^p\rangle = \sqrt{p+1}|X^{p+1}\rangle$ pour tout $p \geq 0$.

Si nous prenons le même état initial que dans le traitement de l'atome habillé, i.e. $|\psi_N(t=0)\rangle = |N, X^0\rangle$ qui correspond à N photons et le semiconducteur dans son état fondamental, l'hamiltonien (3.34) couple cet état à $|N-1, X^1\rangle, \dots, |0, X^N\rangle$, avec une relaxation possible vers des états du type $|N-1, X^0\rangle$. En effet, pour l'exciton comme pour l'atome, nous incluons dans notre modèle un couplage externe via le paramètre γ , qui correspond à un terme phénoménologique de perte (voir figure 3.7b).

Afin de caractériser l'évolution temporelle du système, $|\psi_N(t)\rangle$, nous pouvons soit diagonaliser H dans le sous-espace couplé de dimension $(N+1)$, ou mieux, écrire H sous forme diagonale. Comme pour $\gamma \neq 0$ l'hamiltonien H n'est pas hermitique, cette diagonalisation formelle est quelque peu inhabituelle. Nous vérifions toutefois que

$$H = E_1^{(-)} A_{\tilde{\Delta}}^+ A_{\tilde{\Delta}^*}^- + E_1^{(+)} B_{\tilde{\Delta}}^+ B_{\tilde{\Delta}^*}^- \quad (3.41)$$

où $E_1^{(\pm)}$ sont les énergies propres $E_{N=1}^{(\pm)}$ données par l'équation (3.35), $A_{\tilde{\Delta}}^+$ et $B_{\tilde{\Delta}}^+$ les opérateurs de création de polaritons habillés par la relaxation de l'exciton. Ils valent

$$A_{\tilde{\Delta}}^+ = \frac{(\tilde{\Delta} + \tilde{\Omega}_1)A^+ - 2\mu^*B^+}{\sqrt{(\tilde{\Delta} + \tilde{\Omega}_1)^2 + \Omega_1^2}} \quad (3.42)$$

$$B_{\tilde{\Delta}}^+ = \frac{(\tilde{\Delta} + \tilde{\Omega}_1)B^+ + 2\mu A^+}{\sqrt{(\tilde{\Delta} + \tilde{\Omega}_1)^2 + \Omega_1^2}} \quad (3.43)$$

Pour $\gamma \neq 0$, c'est à dire $\tilde{\Delta} \neq \tilde{\Delta}^*$, les couples d'opérateurs $(A_{\tilde{\Delta}}^+, A_{\tilde{\Delta}^*}^-)$ et $(B_{\tilde{\Delta}}^+, B_{\tilde{\Delta}^*}^-)$ ne sont pas conjugués. Ce résultat est dû à la non hermiticité de H , $H \neq H^\dagger$. Ces couples d'opérateurs vérifient néanmoins les relations de commutation attendues

$$\begin{aligned} [A_{\tilde{\Delta}^*}^-, A_{\tilde{\Delta}}^+] &= 1 = [B_{\tilde{\Delta}^*}^-, B_{\tilde{\Delta}}^+] \\ [A_{\tilde{\Delta}^*}^-, B_{\tilde{\Delta}}^+] &= 0 = [B_{\tilde{\Delta}^*}^-, A_{\tilde{\Delta}}^+] \end{aligned} \quad (3.44)$$

En écrivant l'opérateur de création de photons A^+ en fonction de $A_{\tilde{\Delta}}^+$ et $B_{\tilde{\Delta}}^+$, nous pouvons montrer que l'état initial du système $|N, X^0\rangle = (N!)^{-1/2}(A^+)^N|v\rangle$, où $|v\rangle$ désigne l'état du vide pour les électrons et les trous, évolue en $|\psi_N(t)\rangle = |\Phi_N(1, 1; t)\rangle$ avec

$$|\Phi_N(x, y; t)\rangle = (N!)^{-1/2}[A^+(x, y; t)]^N|v\rangle \quad (3.45)$$

$$A^+(x, y; t) = x\alpha_1^{(0)}(t)A^+ + y\alpha_1^{(1)}(t)B^+ \quad (3.46)$$

au terme de phase $e^{-i(\omega_p + \Delta/2)t}$ près. $\alpha_1^{(0)}(t)$ et $\alpha_1^{(1)}(t)$ sont les préfacteurs apparaissant dans l'évolution temporelle d'un atome à deux niveaux en présence de $N=1$ photon (équations (3.37,3.38)).

À partir de cette expression de $|\psi_N(t)\rangle$, nous pouvons maintenant calculer l'évolution temporelle du nombre de photons $\langle\psi_N(t)|A^+A|\psi_N(t)\rangle$. En effet, en remarquant que $A^+A|\psi_N(t)\rangle$ revient à faire $\partial_x|\Phi_N(x, y; t)\rangle$, pour $x=y=1$, le nombre de photons peut en fait s'écrire $(1/2)\partial_x\langle\Phi_N(x, y; t)|\Phi_N(x, y; t)\rangle|_{x=y=1}$. Pour calculer la norme de l'état $|\Phi_N(x, y; t)\rangle$, nous remarquons que

$$A(x, y; t)[A^+(x, y; t)]^N|v\rangle = N\beta(x, y; t)[A^+(x, y; t)]^{N-1}|v\rangle \quad (3.47)$$

où nous posons

$$\beta(x, y; t) = [A(x, y; t), A^+(x, y; t)] = x^2P_1^{(0)}(t) + y^2P_1^{(1)}(t) \quad (3.48)$$

$P_1^{(0,1)}(t)$ sont les probabilités données par les équations (3.39,3.40) pour $N=1$. Nous concluons donc que $\langle \Phi_N(x, y; t) | \Phi_N(x, y; t) \rangle$ se réduit à $\beta^N(x, y; t)$, et que l'évolution temporelle du nombre de photons lorsque le semiconducteur est initialement dans son état fondamental s'écrit

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{sc}(t) &= N/2(\beta(x, y; t))^{N-1} \partial_x \beta(x, y; t) |_{x=y=1} \\ &= NP_1^{(0)}(t)[P_1^{(1)}(t) + P_1^{(0)}(t)]^{N-1} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Nous allons maintenant étudier l'évolution temporelle du nombre de photons dans le cas de l'atome à deux niveaux et dans celui d'un semiconducteur. Soulignons que les résultats obtenus ci-dessus sont valables pour tout detuning δ , tout élargissement de l'état excité γ , tout nombre de photons initiaux N et tout couplage μ .

3.3.3 Evolution temporelle du nombre de photons

La variation du nombre de photons en fonction du temps est respectivement donnée par les équations (3.38) et (3.49), pour un atome et un semiconducteur initialement dans leur état fondamental. Ces deux expressions analytiques peuvent être utilisées pour obtenir l'évolution temporelle du nombre de photons, quelque soient les paramètres δ , γ , N , et μ du problème à étudier. Dans ce paragraphe, nous nous restreignons à l'étude des trois cas limites physiquement intéressants :

- En l'absence de couplage photon-matière, $\Omega_1=0$, $P_N^{(1)}(t) = 0$ tandis que $P_N^{(0)}(t)=1$: la matière (atome ou semiconducteur) reste dans l'état fondamental et le nombre de photons reste inchangé. Il vaut N comme attendu.
- En l'absence de relaxation de l'état excité, $\gamma=0$, et $P_N^{(1)}(t) + P_N^{(0)}(t)=1$. La variation du nombre de photons, $n(t)=N-\mathcal{N}(t)$, se réduit à $P_N^{(1)}(t) = (\Omega_N^2/\omega_1^2) \sin^2(\omega_N t/2)$ dans le cas d'un atome à deux niveaux, et à $NP_1^{(1)}(t) = N(\Omega_1^2/\omega_1^2) \sin^2(\omega_1 t/2)$ dans le cas d'un semiconducteur, ω_N^2 valant $\Omega_N^2 + \Delta^2$. A la résonance, le nombre de photons oscille entre N et $(N-1)$ à la fréquence de Rabi stimulée Ω_N pour l'atome habillé, et à la fréquence de Rabi du vide Ω_1 pour un semiconducteur. Dans ce dernier cas le nombre de photons varie entre 0 et N : tous les photons peuvent se transformer en excitons. Enfin, quand le désaccord en fréquence croît, la fréquence des oscillations diminue et le nombre de photons reste proche de N pour les deux systèmes, atome et semiconducteur.
- Si on inclut la relaxation de l'état excité, $(P_N^{(1)}(t) + P_N^{(0)}(t))$ se met à décroître dans le temps. Pour γ petit, l'amplitude des oscillations de Rabi est simplement atténuée. Par contre, lorsque γ augmente, la décroissance de la somme des probabilités finit par être la cause première de la variation du nombre de photons. Pour $\gamma \gg \Omega_N$, le développement des équations (3.39,3.40) en $\eta_N^2 = \Omega_N^2/(\gamma^2 + \Delta^2)$ montre que, pour $\gamma t \gg 1$,

$$\begin{aligned} P_N^{(1)}(t) &\simeq (\eta_N^2/4) e^{-\gamma \eta_N^2 t/2} \\ P_N^{(0)}(t) &\simeq \left(1 + \frac{\eta_N^2 \gamma^2 - \Delta^2}{2 \gamma^2 + \Delta^2} \right) e^{-\gamma \eta_N^2 t/2} \end{aligned} \quad (3.50)$$

Pour un atome à deux niveaux, le nombre de photons donné par l'équation (3.38) tend donc vers $\mathcal{N}_a(t) \simeq N e^{-\gamma \eta_N^2 t/2}$, alors que celui d'un semiconducteur donné par (3.49), tend vers $\mathcal{N}_{sc}(t) \simeq N e^{-N \gamma \eta_1^2 t/2}$. Vu que $\eta_N^2 = N \eta_1^2$, nous en concluons que,

$\mathcal{N}_a(t) \simeq \mathcal{N}_{sc}(t) \simeq Ne^{-t/T}$, avec

$$\frac{1}{T} = \frac{N\gamma\eta_1^2}{2} = 2\pi|\mu\sqrt{N}|^2\widehat{\delta}_\gamma(\Delta) \quad (3.51)$$

$\widehat{\delta}_\gamma(\Delta) = \gamma/\pi(\Delta^2 + \gamma^2)$ étant une fonction delta de largeur γ .

On voit que dans ce régime, le nombre de photons décroît exponentiellement avec un temps caractéristique donné par la Règle d'or de Fermi.

3.3.4 Création d'une population d'excitons par couplage au rayonnement

Nous venons de montrer qu'il existe en gros deux régimes.

- Ou bien le temps de vie des excitons photocréés est infini. Dans ce cas le nombre de photons oscille entre N et 0, avec la fréquence de Rabi du vide, Ω_1 , le nombre d'excitons oscillant entre 0 et N .
- Ou bien le temps de vie des excitons est court, l'exciton photocréé en $\mathbf{k}=0$ relaxant très rapidement vers des excitons de moment \mathbf{k} non nul. Dans ce cas, le nombre de photons décroît exponentiellement, avec un temps caractéristique donné par la Règle d'or de Fermi (équation (3.51)). On peut en fait dire que, dans ce régime, le système n'explore que les deux premiers barreaux de l'échelle de la figure 3.7, la fuite étant plus rapide que la vitesse à laquelle les excitons $|X\rangle$ couplés aux photons sont créés. Les photons qui ont disparu, $N - \mathcal{N}_{sc}(t)$, ont en fait été transformés en excitons de moment non nul, à cause de cette fuite. Ils sont à l'origine de la population d'excitons que nous étudierons dans le paragraphe 5.4.

Ce régime type Règle d'or de Fermi, associé à une fuite rapide, correspond à $\gamma \gg \Omega_N = \Omega_1\sqrt{N}$. Il est donc associé à une puissance d'excitation faible. Quand la puissance monte, on peut en sortir ; le nombre d'excitons créés sortant alors du régime linéaire associé à la validité de la Règle d'or de Fermi.

3.3.5 Conclusions

Pour $\gamma \gg (\Omega_N, t^{-1})$, le nombre de photons, pour un état initial composé de N photons et d'un atome à deux niveaux ou d'un semiconducteur dans leur état fondamental, tend vers $Ne^{-t/T}$. Le temps caractéristique de cette décroissance exponentielle est donné par une expression de type Règle d'or de Fermi (voir l'équation (3.51)), et ne provient d'aucune manière d'interférences destructives entre oscillations de Rabi. En effet, seule la relaxation de l'état excité, pour un atome ou un semiconducteur, caractérise la force du couplage effectif entre la matière et N photons [47].

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude théorique de trois problèmes différents.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons introduit le mode de traitement exact des problèmes relatifs à l'interaction entre excitons. Ceux-ci s'avèrent en fait très subtils, et impossibles à résoudre précisément en utilisant un hamiltonien effectif et séparable en $H_{eff}^{(0)} + V_{eff}$. Nous avons montré que la "technique des commutateurs",

développée par M. Combescot et O. Betbeder-Matibet, est à ce jour l'unique méthode sûre pour décrire les interactions entre excitons.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons calculé l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton des chaînes de poly-3BCMU. En tenant compte du désaccord entre les constantes diélectriques de la chaîne et du cristal de monomère, nous avons montré, en considérant un exciton de Wannier dans un système quasi-1D, que les résultats obtenus sont proches des valeurs mesurées expérimentalement.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons abordé un point important de la physique des semiconducteurs. Nous avons montré que l'absorption excitonique est donnée par une expression très proche de la Règle d'or de Fermi, quand le temps de vie de l'état photocréé est court devant la période de Rabi stimulée. Le calcul présenté dans la dernière partie de ce chapitre est en fait la première mise en évidence d'une transformation continue de l'évolution temporelle du nombre de photons interagissant avec un semiconducteur. Quand le temps de vie de l'état excitonique couplé au rayonnement est long devant la période de Rabi stimulée, cette évolution est une oscillation légèrement atténuée, par contre, quand le temps de vie de l'état photocréé est court devant la période Rabi stimulée, elle est donnée par une exponentielle décroissante dont le temps de déclin est la forme étendue de la Règle d'or de Fermi.

Chapitre 4

Un exciton sur une chaîne de poly-3BCMU

Comme nous l'avons établi dans le chapitre 1, les chaînes rouges de poly-3BCMU montrent un fort rendement quantique de luminescence à basse température (0.3 à 15 K). Pour un cristal de 3BCMU où elles sont suffisamment diluées, nous pouvons en μ -PL accéder à la largeur de raie d'émission homogène Γ_0 , et aux propriétés optiques d'une chaîne unique et isolée [24]. A de faibles puissances d'excitation, i.e. lorsque le nombre d'excitons simultanément présents sur la chaîne reste en moyenne inférieur à un, nous étudions donc les propriétés électroniques de l'exciton rouge.

Dans les PDAs, plus généralement dans la famille des polymères conjugués, l'exciton est décrit en terme de niveaux discrets sans qu'une bande d'énergie parabolique ne soit considérée pour décrire la distribution en énergie des états permis pour le centre de masse de l'exciton.

Dans ce chapitre nous analysons les formes spectrales des raies d'émission de l'exciton rouge : émissions directe et vibroniques. Cette analyse conduit à plusieurs résultats.

En étudiant la nature du profil de raies vibroniques, nous montrons que les énergies permises pour le centre de masse de l'exciton rouge doivent être décrites par une bande dont la densité d'états (DOS) est celle d'un système parfaitement unidimensionnel. Dans l'analyse des formes de raies, nous faisons l'hypothèse que les excitons se mettent rapidement à la température du cristal tridimensionnel entourant la chaîne.

La validité de l'hypothèse précédente est démontrée par l'analyse des formes de raie de l'émission directe. Nous montrons en effet que la variation avec la température de la largeur de raie zéro-phonon est déterminée par le temps de cohérence de l'état radiant, lequel est gouverné par l'interaction avec les phonons acoustiques de la matrice.

Nous interprétons enfin la largeur homogène des raies vibroniques à partir du temps de cohérence des phonons optiques de la chaîne.

4.1 Conditions expérimentales

Les cristaux de 3BCMU utilisés pour les expériences de ce chapitre sont ceux fortement dilués en polymères présentés dans la section 1.2.5. Ces cristaux montrent une concentration locale en chaînes rouges inférieure à une par micron carré, nous pouvons ainsi en micro-luminescence exciter une chaîne rouge unique et isolée dans sa matrice cristalline. La chaîne rouge est excitée par la raie à 501.7 nm d'un laser à Argon ionisé, c'est à dire approximativement en résonance avec l'absorption D dont l'énergie

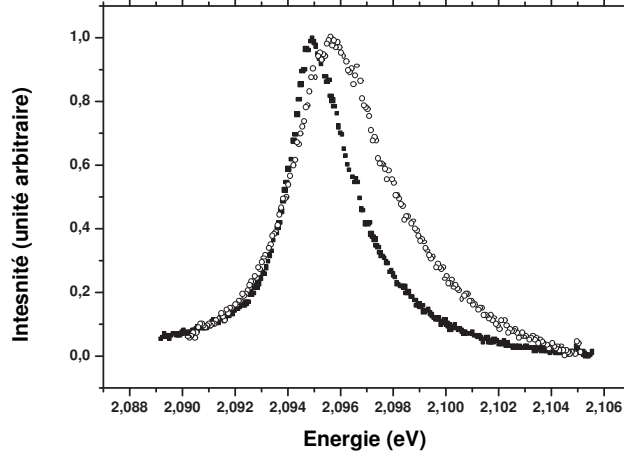


FIG. 4.1 – Raie d’émission vibronique D à 15 K (carrés pleins) et 40 K (cercles ouverts).

dépend de la température. Lors d’une telle absorption assistée par phonon, le temps de création de l’exciton est de l’ordre d’une centaine de femtosecondes dans la famille des polymères conjugués [26]. La raie d’absorption D a donc une largeur d’au moins 5 meV. Dans la gamme de température que nous étudions, nous considérons premièrement que l’énergie de l’excitation laser reste dans la région correspondant à l’absorption D, i.e. que le déplacement avec la température de cette raie est faible devant sa largeur, et, que la création de l’exciton se fait instantanément. Nous suivons les évolutions des émissions zéro-phonon et vibroniques (e.g. D et T) en fonction de la température. Nous noterons que tous les résultats de ce chapitre sont obtenus à basse puissance d’excitation, $\approx 1 \mu\text{W}$, afin de n’avoir pas plus en moyenne d’un exciton sur la chaîne. Enfin, la résolution spatiale des mesures présentées ci-après est d’un micron.

4.2 Analyse de la forme de raie vibronique : L’exciton rouge est unidimensionnel

La figure 4.1 montre les formes des raies d’émission vibronique D observées en $\mu\text{-PL}$ à 15 et 40 K. Nous constatons premièrement qu’à ces deux températures le profil de raie n’est pas lorentzien. Plus exactement, la partie basse énergie de la raie D est lorentzienne, sa forme à haute énergie est par contre élargie par rapport à une lorentzienne. Nous remarquons ensuite que la variation de la forme de la raie D avec la température est particulière. En effet, l’accroissement de température semble beaucoup plus influencer sur la forme de la raie dans la région à haute énergie que sur celle dans la région à plus basse énergie. Dans cette dernière la raie conserve un profil lorentzien lorsque la température du cristal passe de 15 à 40 K. Dans la région à plus haute énergie, l’intensité du signal au niveau de la queue de la raie D s’amplifie fortement lors de l’accroissement de température. Cette dernière remarque indique que toute une population d’états non accessibles à 15 K est peuplée thermiquement et réémet ensuite dans la raie D à 40 K.

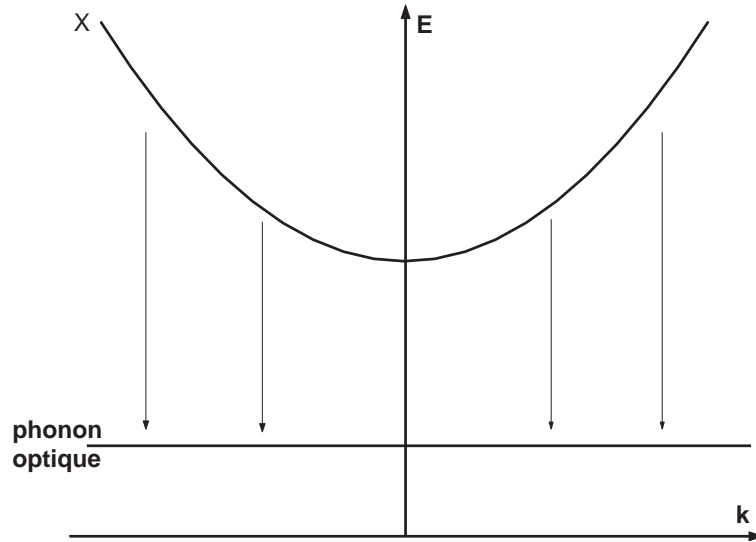


FIG. 4.2 – Représentation dans l’espace réciproque des courbes de dispersion de l’exciton rouge (parabole) et d’un phonon optique de la chaîne (trait horizontal). La dispersion de l’énergie du phonon optique est ici prise nulle. Nous remarquons comme le montrent les flèches verticales que la recombinaison de tous les états \mathbf{k} de la bande d’exciton est permise dans une émission vibronique.

Notons que l’accroissement de l’amplitude de la partie haute énergie de la raie D s’effectue continûment de 5 à 50 K. Ensuite, toujours d’après la figure 4.1, nous remarquons que l’augmentation de la température du cristal induit un déplacement vers le bleu de la raie D (1 meV entre 15 et 40 K). En effet, l’accroissement de température se traduit essentiellement par une dilatation de la maille élémentaire dans la direction perpendiculaire à la chaîne. Celle-ci entraîne une diminution de la constante diélectrique, qui elle même conduit à une augmentation de l’énergie de la transition excitonique. Enfin, précisons que les critères d’évolution des formes et positions de la raie D en fonction de la température sont générales à toutes les autres raies vibroniques du spectre d’émission d’une chaîne rouge unique et isolée.

4.2.1 Modélisation de la forme de raie vibronique

En discutant de la variation de la forme de la raie D entre 15 et 40 K, nous avons remarqué que la queue à haute énergie de cette raie voit son amplitude augmenter avec la température. Ce résultat suggère que des états radiants, i.e. autorisés à se recombinaison via l’émission coincidente du phonon longitudinal optique D, sont peuplés thermiquement à partir d’autres états radiants de plus faible énergie. Il semble donc que les états permis pour le centre de masse de l’exciton rouge soient d’énergies proches puisque le gain en énergie par agitation thermique entre 40 et 15 K n’est que de 2.5 meV. Ainsi, pour reproduire la forme spectrale de la raie D, considérons que la distribution des énergies permises pour le centre de masse de l’exciton rouge est continue. Nous utilisons alors un modèle de bande parabolique et sa densité d’états associée (DOS) pour représenter l’ensemble des énergies permises pour le centre de masse de l’exciton. Dans ce modèle, tous les états \mathbf{k} de la bande excitonique peuvent émettre lors d’une recombinaison vibronique. En effet, l’émission d’un phonon optique de même moment que celui de l’exciton permet

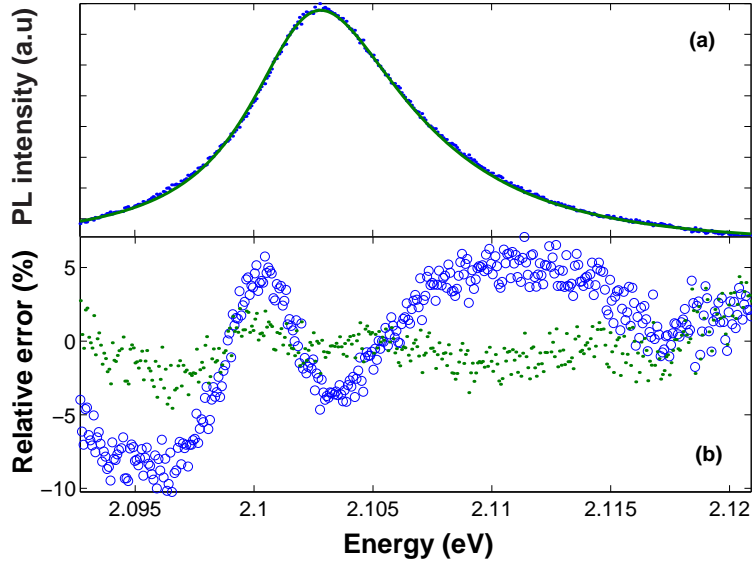


FIG. 4.3 – (a) Raie d’émission D (centrée à 2.102 eV) à 43 K et son fit associé utilisant une DOS 1D. (b) Comparaison de l’erreur (relativement à la valeur maximale) pour un fit utilisant une DOS 2D (cercles ouverts) et 1D (points).

de satisfaire la règle de conservation du moment de la transition optique. La masse effective de l’exciton rouge ayant par ailleurs été évaluée à $0.1 m_0$ (m_0 désigne la masse d’un électron libre) [22], la dispersion des modes de phonons optiques peut être négligée devant celle de la bande des énergies permises du centre de masse de l’exciton rouge. La figure 4.2 montre dans ce cas que tous les états \mathbf{k} de la bande peuvent effectuer une transition verticale vers un état de création d’un phonon optique de même moment \mathbf{k} , i.e. avoir une contribution dans l’émission vibronique. La différence d’énergie des photons émis provient alors entièrement de la dispersion de la bande excitonique.

La figure 4.3 présente la forme de la raie d’émission D à 43 K, et un modèle reproduisant très efficacement la forme de la raie D superposé aux points expérimentaux. La fonction utilisée pour modéliser les formes de raies vibroniques est obtenue en considérant les points suivants :

- L’exciton de la chaîne est à l’équilibre thermodynamique avec son environnement (le cristal de monomère). La probabilité d’occuper un état suit donc une statistique de Maxwell-Boltzmann. L’étude de l’interaction entre l’exciton rouge et les phonons longitudinaux acoustiques (LA) du cristal de monomère nous permettra de valider cette hypothèse.
- Les éléments de matrice de transition optique entre tous les états \mathbf{k} de la bande et l’état final sont considérés égaux y compris pour l’état $\mathbf{k}=0$. Nous montrerons en effet dans la gamme de température étudiée que la bande d’états peuplés thermiquement est restreinte au voisinage de $\mathbf{k}=0$.
- La dispersion en fonction du moment de la largeur d’émission homogène est négligée. Nous montrerons en effet que les variations en fonction de la température des largeurs d’émission homogène zéro-phonon et vibroniques sont parallèles.

Dans un modèle de bande, pour une émission vibronique, la recombinaison de tous les états \mathbf{k} de la bande est permise. La fonction utilisée pour reproduire la forme de raie doit donc sommer les contributions de tous les états \mathbf{k} . Nous réalisons cette condition

en effectuant le produit de convolution entre la raie d'émission homogène (considérée identique pour tous les états \mathbf{k}) et le nombre d'états émetteurs. Le premier terme est une fonction lorentzienne, le second est le produit de la DOS par la probabilité d'occupation d'un état. L'expression de la fonction que nous utilisons, $f(E)$, est donnée par l'équation (4.1). E_0 y représente la position du centre de la lorentzienne, Γ_{vib} sa largeur à mi hauteur, et A est une constante incluant l'amplitude de la lorentzienne et les paramètres constants de la DOS. On notera que le seul paramètre ajustable de la fonction $f(E)$ est Γ_{vib} (e.g. Γ_D pour la raie D) dont nous discuterons la variation avec la température.

$$f(E) = \frac{A}{(E - E_0)^2 + \Gamma_{vib}^2} \star \left(\exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right) \cdot DOS \right) \quad (4.1)$$

Comme le prouve la figure 4.3, lorsque nous utilisons une densité d'états parfaitement unidimensionnelle (i.e une DOS en $(E - E_0)^{-1/2}$), nous obtenons pour la raie D à 43 K un accord quantitatif entre la forme expérimentale et la forme donnée par l'équation (4.1). L'utilisation d'une densité d'états à deux dimensions montre une erreur relative beaucoup plus grande (voir la figure 4.3b). Plus généralement, l'analyse de l'ensemble des formes de raies vibroniques entre 5 et 50 K conduit aux mêmes résultats. Nous concluons donc que la distribution des énergies permises pour le centre de masse de l'exciton est continue, et doit être décrite dans l'espace réciproque par une bande parabolique dont la densité d'états est celle d'un système unidimensionnel.

La densité d'états en $1/\sqrt{E}$ est celle d'un système parfaitement unidimensionnel, i.e. dépourvu de défauts et infini. La chaîne rouge n'est bien sûr pas infinie bien que très longue ($\geq 10 \mu\text{m}$, voir chapitre 6). Déterminons alors l'extension minimale de la zone où l'exciton est délocalisé, i.e. le seuil à partir duquel les descriptions en termes de bande et de niveaux discrets sont indiscernables. Pour cela, nous considérons que l'émission rouge provient d'une boîte quantique allongée de longueur L qui est plongée dans un potentiel de confinement égal à l'élargissement inhomogène (3 meV à basse température). Nous calculons les énergies des états confinés du centre de masse de l'exciton dans un modèle de barrières infinies. Ces dernières sont données dans ce cas par $\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_x L^2}$ où n est un entier. Nous constatons alors que deux limites ressortent : pour une boîte de faible extension les niveaux d'énergie sont discrets et l'émission vibronique est la superposition d'une série de lorentziennes chacune associée à un niveau ; pour une boîte suffisamment étendue l'approximation de la limite continue est valable et la forme de l'émission vibronique est donnée par la fonction $f(E)$. Nous remarquons en outre que la forme de raie vibronique est reproduite avec une bonne précision à partir d'une extension L de 400 nm dans la gamme de température ici considérée. Le résultat obtenu est alors indiscernable de celui présenté par la figure 4.3 lorsqu'une densité d'états 1D est utilisée. Notons qu'une boîte étendue sur 400 nm contient 800 monomères, c'est à dire 800 niveaux d'énergie, les états de plus basses énergies sont alors très proches, suffisamment pour les considérer comme distribués continûment. La mesure expérimentale d'une densité d'états parfaitement unidimensionnelle que nous présentons montre donc que la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton rouge est une onde plane au moins étendue sur 400 nm.

4.3 Thermalisation de l'exciton rouge

Nous allons maintenant analyser la variation de la largeur homogène de la raie zéro-phonon avec la température, $\Gamma_0(T)$. A faible densité et basse température, dans les semi-conducteurs la diffusion des excitons est dominée par les phonons acoustiques [50]. Nous

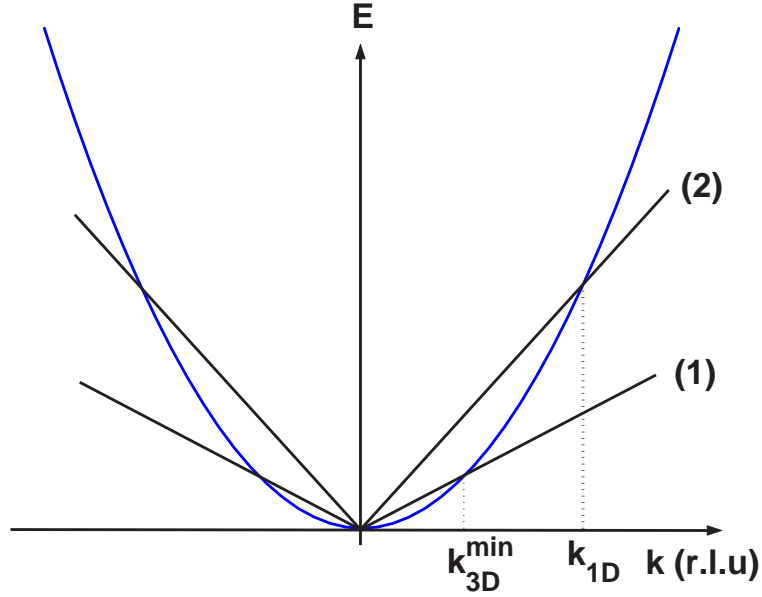


FIG. 4.4 – Courbes de dispersion des excitons et des phonons longitudinaux acoustiques. (1) et (2) représentent respectivement les dispersions des phonons 3D du cristal de monomère et des phonons 1D de la chaîne rouge.

considérons donc l'interaction entre l'état $\mathbf{k}=0$ de l'exciton rouge confiné sur la chaîne et les phonons acoustiques. Un calcul mis en place par Oh et Singh pour les puits quantiques à semiconducteurs est ici transposé au cas des chaînes rouges de poly-3BCMU. Le 3BCMU étant centro-symétrique, seule l'interaction avec les phonons longitudinaux acoustiques (LA) doit être considérée [51]. Nous étudions dans cette partie la contribution de l'interaction exciton-phonon sur le temps de cohérence de l'état $\mathbf{k}=0$.

4.3.1 Processus d'interaction entre l'exciton rouge et les phonons longitudinaux acoustiques

Confiné sur la chaîne rouge, l'exciton peut interagir avec deux types de phonons LA : ceux unidimensionnels de la chaîne elle-même et ceux tridimensionnels du cristal de monomère environnant. Nous montrerons que le premier type d'interaction ne permet que de diffuser l'état de moment $\mathbf{k}=0$ vers un état de moment $\mathbf{k}=\mathbf{k}_{1D}$ que nous calculerons. Les largeurs de raies montrant que l'émission se fait à partir d'états issus d'une bande d'énergie de l'ordre de $k_B T$, dans la gamme de température que nous étudions (entre 5 et 50 K), cette interaction seule ne peut être suffisante pour rendre compte des largeurs spectrales observées en micro-luminescence. La diffusion de l'exciton rouge confiné sur la chaîne par les phonons LA à trois dimensions du cristal environnant est en revanche plus vraisemblable. En effet, pour cette interaction, nous montrons que le caractère unidimensionnel de l'exciton rouge induit un seuil dans la diffusion, et que l'état de moment $\mathbf{k}=0$ peut être connecté à une bande d'états de moments $\mathbf{k} > \mathbf{k}_{3D}^{min}$. La figure 4.4 illustre les remarques précédentes. La dispersion des modes de phonons LA y est prise linéaire comme dans le calcul que nous présentons ensuite. Puisque nous considérons des températures inférieures à 50 K cette approximation est raisonnable. En effet, à 50 K, l'énergie issue de l'agitation thermique est de l'ordre de 5 meV ($k_B T$ à 50 K). L'exciton rouge ayant une

masse effective de $0.1 m_0$ et un centre de masse décrit par une bande, nous déduisons que le centre de masse de l'exciton rouge doit avoir un moment de quelques 10^{-2}Å^{-1} pour avoir une énergie de 5 meV. Le paramètre de la maille de la chaîne étant de 9.8Å , dans la gamme de température que nous étudions le moment de l'exciton rouge reste dans le premier dixième de la première zone de Brillouin. Notons enfin, comme le montrent les pentes des dispersions des deux modes de phonons, que la propagation du son est plus rapide sur la chaîne qu'au sein du cristal de monomère. Ceci dérive de la structure de la chaîne rouge qui est faite de liaisons covalentes.

Nous allons maintenant formaliser le processus de diffusion des excitons par les phonons longitudinaux acoustiques. Le calcul qui suit se place dans le cadre de l'approximation du potentiel de déformation, et pour un exciton à une dimension, l'hamiltonien d'interaction est donné en seconde quantification par

$$H_{ex-ph}(\vec{q}) = \sum_{K_x} C_D [F^-(\vec{q}) B_{K_x+q_x}^+ B_{K_x} b_{q_x} + F^+(\vec{q}) B_{K_x-q_x}^+ B_{K_x} b_{q_x}^+] \quad (4.2)$$

$$F^-(\vec{q}) = i[D_c(q)u_e(q_z)u_e(q_y)G(\alpha_h q_x) - D_v(q)u_h(q_z)u_h(q_y)G(-\alpha_e q_x)] \quad (4.3)$$

K_x représente le moment de l'exciton suivant l'axe de la chaîne Ox, ($B_{K_x}^+, B_{K_x}$) et ($b_{q_x}^+, b_{q_x}$)

sont les opérateurs de création et annihilation d'un exciton de vecteur d'onde K_x et d'un phonon de moment $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)$. q est le module du phonon, $C_D = \sqrt{\frac{\hbar q}{2\rho v_s V}}$ où V désigne le volume du cristal, ρ la masse volumique du matériau et v_s la vitesse du son. $D_c(q)$ et $D_v(q)$ représentent les potentiels de déformation sur la bande de valence et la bande de conduction. F^- ($F^{-*}=F^+$) est le facteur de forme de l'exciton donné par l'équation (4.3) où $\alpha_{e,h} = \frac{m_{e,h}}{m_x}$ et où les indices + et - désignent respectivement les processus d'absorption et d'émission d'un phonon. Les facteurs de formes de l'électron et du trou formant l'exciton sont donnés par u_e et u_h suivant les axes confinés Oy et Oz (équation (4.4)) et par G_e et G_h suivant l'axe de la chaîne Ox (équation (4.5)).

$$u_i(q_j) = \int dj_i |\phi_i(j_i)|^2 e^{iq_j j_i}, i = e, h : j = y, z \quad (4.4)$$

$$G(\alpha q_x) = \int dx e^{iq_x x} |\phi_X(x)|^2 \quad (4.5)$$

ϕ_e et ϕ_h désignent les fonctions d'ondes de l'électron et du trou du premier état excitonique lié suivant Oz et Oy qui sont données par l'équation (3.20) dans un modèle de barrières infinies. ϕ_X est la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton qui est prise lorentzienne à une dimension. De l'équation (4.2), nous déduisons que l'élément de matrice de la transition de l'état de moment K_x vers celui de moment $K_x + q_x$ suite à l'absorption d'un phonon vaut

$$M(K_x \rightarrow K_x + q_x) = \langle f | H_{ex-ph}(\vec{q}) | i \rangle = |C_D|^2 |F^+|^2 f_{K_x}^X (f_{K_x+q_x}^X + 1) n_q \quad (4.6)$$

n_q et f_K^X désignent respectivement les nombres d'occupation d'un phonon de moment q et d'un exciton de moment K . Le taux de cette même transition déduit de la Règle d'or de Fermi vaut

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{q_x} |M(K_x \rightarrow K_x + q_x)|^2 \delta_\gamma(E(K_x + q_x) - E(K_x) - \hbar v_s q) \quad (4.7)$$

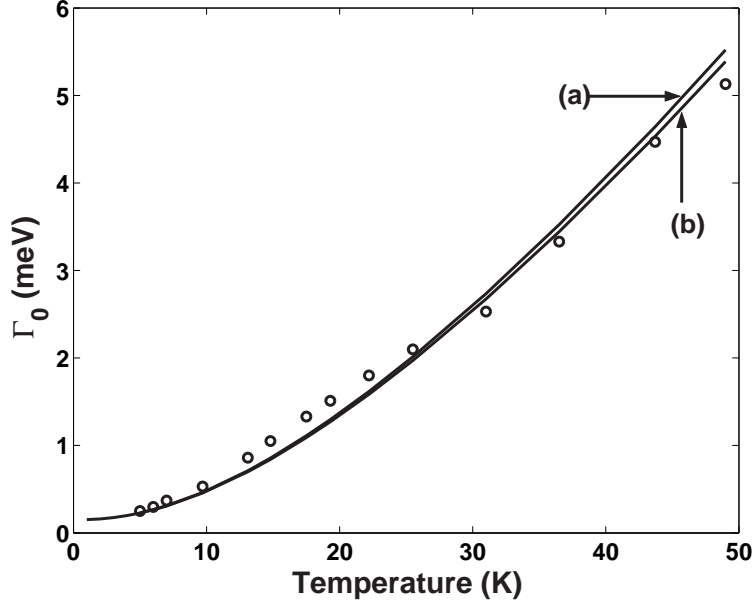


FIG. 4.5 – Points expérimentaux (cercles ouverts) et modèle de l'élargissement homogène de Γ_0 avec la température pour un rayon de Bohr de l'exciton de 10 \AA (a) et de 20 \AA (b). Dans les 2 cas $D = 5 \text{ eV}$.

4.3.2 Variation de la largeur de raie homogène avec la température

Nous utilisons maintenant les résultats du calcul précédent afin de reproduire la variation avec la température de la largeur de raie homogène $\Gamma_0(T)$. Nous calculons alors le taux de transition donné par (4.7) dans le cas particulier de l'état de moment $K_x=0$, et nous déduisons la largeur d'émission homogène associée à ce dernier ($\Delta E \Delta t = 0.6 \text{ ps.meV}$).

Partant de $K_x=0$, le caractère unidimensionnel de l'exciton induit un seuil en énergie pour l'absorption des phonons longitudinaux acoustiques. En effet, l'argument de la fonction δ_γ de (4.7) ne s'annule que pour $q_x \geq 2m_X^*v_{s,3D}/\hbar = \mathbf{k}_{3D}^{min}$ pour l'absorption d'un phonon du cristal de monomère, et pour $q_x = (2m_X^*v_{s,1D})/\hbar = \mathbf{k}_{1D}$ pour une diffusion par un phonon LA de la chaîne. $v_{s,1D}$ et $v_{s,3D}$ désignent les vitesses du son le long de la chaîne et au sein du cristal de monomère. Ces valeurs n'ont pas été mesurées pour le 3BCMU, nous utilisons donc celles mesurées dans un autre diacétylène (PTS) néanmoins typiques pour les cristaux moléculaires [53, 54]. Celles-ci valent respectivement 5.5 et $2.5 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ et nous déduisons $\mathbf{k}_{3D}^{min} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ et $\mathbf{k}_{1D} = 11 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ pour $m_X^* = 0.1 m_0$. Comme nous l'avons mentionné en introduction, la largeur de la raie zéro-phonon dans la gamme de température que nous étudions indique que l'émission rouge provient d'une bande d'états de largeur de l'ordre de $k_B T$. La diffusion de l'état de moment $K_x=0$ par les seuls phonons LA à 1D de la chaîne ne peut donc être suffisante pour peupler l'ensemble d'états émetteurs. Nous calculons donc la variation du temps de cohérence de l'état $K_x=0$ avec la température à partir de l'équation (4.7) en ne considérant que l'interaction entre l'exciton rouge et les phonons LA du cristal de monomère environnant. La figure 4.5 présente dans ce cas les variations expérimentales et calculées de Γ_0 avec la température. Nous remarquons que les évolutions mesurées et calculées de $\Gamma_0(T)$ sont très similaires, présentons donc les paramètres du calcul conduisant à cet accord.

Dans l'expression (4.7) 3 paramètres sont présents : le rayon de Bohr de l'exciton, sa masse effective, et $D = D_c + D_v$ la somme des potentiels de déformation sur la bande de

valence et la bande de conduction.

Nous avons déjà montré dans ce mémoire que le rayon de Bohr de l'exciton rouge doit être compris entre 10 et 20 Å [16]. La figure 4.5 montre que la valeur de ce paramètre n'est pas cruciale, les valeurs limites conduisent en effet à un résultat voisin.

La masse effective de l'exciton m_X^* a pu être déduite d'expériences de PL résolue en temps et est de l'ordre de $0.1 m_0$ [22]. Pour $m_X^* = 0.2 \pm 0.1 m_0$ nous obtenons un résultat identique à celui présenté par la figure 4.5 en utilisant $D = 5 \mp 0.8$ eV qui sont des valeurs typiques de potentiels de déformation.

Enfin, pour la diffusion d'excitons par les phonons LA le taux de transition tend vers 0 à 0 K. Ainsi, afin de reproduire les résultats expérimentaux une constante de $150 \mu\text{eV}$ correspondant à la largeur résiduelle de la raie d'émission homogène à 0 K est ajoutée au résultat donné par (4.7). Ce dernier paramètre peut être partiellement dû à la résolution instrumentale de l'ordre de $50 \mu\text{eV}$, et au désordre statique le long de la chaîne. L'origine exacte de cette largeur de raie résiduelle reste à ce jour indéterminée.

Dans la gamme de température que nous avons étudiée, le temps de cohérence de l'état $\mathbf{k}=0$ est donc limité par l'interaction entre l'exciton rouge et les phonons LA du cristal de monomère, et plus précisément par le processus d'absorption de ces phonons. De la largeur de la raie zéro-phonon (figure 4.5), nous déduisons que le temps caractéristique de cette diffusion est d'au plus 2 ps. Les excitons ayant un temps de vie effectif de l'ordre de 100 ps jusqu'à 50 K [22], ces derniers sont donc à l'équilibre thermodynamique avec le cristal de monomère dans toute la gamme de température ici étudiée. Nous vérifions ainsi la première hypothèse du modèle de la forme de raie vibronique.

4.4 Temps de cohérence des phonons optiques de la chaîne

La figure 4.6 présente les variations des largeurs d'émissions homogènes de la raie zéro-phonon, Γ_0 , et de la raie D, Γ_D , en fonction de la température. Nous remarquons tout d'abord que celles-ci sont pratiquement parallèles dans la gamme de températures analysée et que $\Gamma_D \simeq 3\Gamma_0$ à basse température. C'est en comparant les états initiaux et finaux de ces deux types de recombinaisons que nous allons extraire l'origine de cet écart.

Dans la gamme de température que nous étudions, la largeur de la zone émettrice de la bande est réduite au premier dixième de la première zone de Brillouin, et nous avons considéré que les largeurs de raies homogènes étaient les mêmes pour tous les états \mathbf{k} . Ainsi pour les deux types de recombinaison, directe et vibronique, la contribution de l'état initial est identique. Par contre, pour une recombinaison vibronique l'état final n'est pas l'état du vide mais celui associé à la création du phonon optique de la chaîne émis dans la recombinaison considérée (e.g. le phonon D pour la raie D). Deux contributions interviennent alors dans la largeur homogène d'une raie vibronique : celle de l'état initial Γ_0 , et, celle de l'état final qui est associée au temps de cohérence du phonon optique de la chaîne émis lors de la recombinaison, Γ_{vib}^{opt} . Ainsi, $\Gamma_{vib} = \Gamma_0 + \Gamma_{vib}^{opt}$. Dans le cas de la raie D la figure 4.6 montre que $(\Gamma_{vib} - \Gamma_0)$ varie lentement avec la température, et nous déduisons que le temps de cohérence du phonon D vaut 300 fs jusqu'à 30 K. L'analyse des spectres de μ -PL montre que le phonon T a aussi un temps de cohérence de 300 fs à basse température. A une raie vibronique plus fine sur le spectre, est associé un phonon optique dont le temps de cohérence est de 600 fs. Plus généralement, les phonons optiques des chaînes rouges de poly-3BCMU ont des temps de cohérence lentement variables en

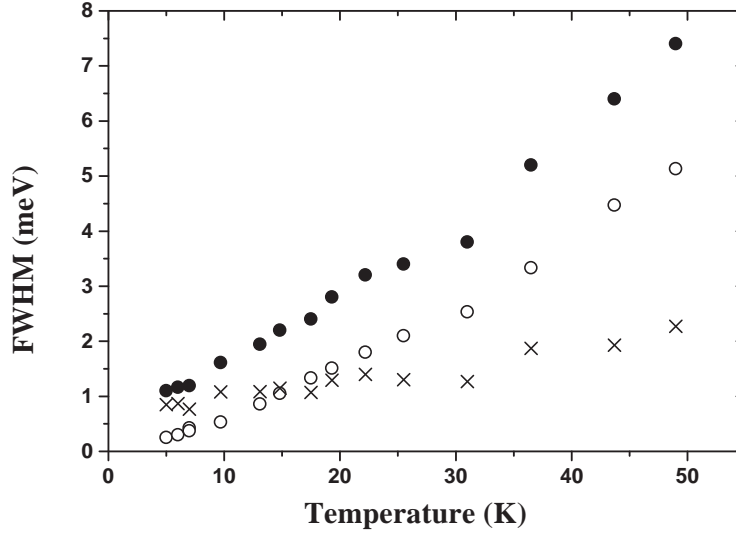


FIG. 4.6 – Variation des largeurs d’émissions homogènes Γ_0 (cercles ouverts) et Γ_D (cercles fermés) avec la température. Les croix représentent la différence entre $\Gamma_D(T)$ et $\Gamma_0(T)$, i.e. le temps de cohérence du phonon optique D.

fonction de la température et compris entre 300 et 600 fs. Cet encadrement est en accord avec des mesures effectuées sur un autre PDA par Chen et al. en utilisant une toute autre technique expérimentale (C.A.R.S. : Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) [55, 56]. Notez enfin que le parallélisme des variations en température des largeurs de raie zéro-phonon et vibronique D montre que tous les états peuplés thermiquement ont des largeurs d’émission homogène voisines. Cette remarque montre que la variation de la largeur d’émission homogène en fonction du moment du centre de masse de l’exciton rouge est faible.

4.5 Conclusions

L’analyse de la forme de raie vibronique montre que le centre de masse de l’exciton rouge doit être décrit par une bande excitonique dont la densité d’états est celle d’un système parfaitement unidimensionnel, i.e. en $1/\sqrt{E}$. Ce résultat implique que la fonction d’onde du centre de masse de l’exciton est au moins étendue sur 400 nm. Nous pouvons aussi associer cette propriété à la variation du temps de vie radiatif de l’exciton rouge en fonction de la température. Celui-ci varie comme $80\sqrt{T}$ jusqu’à 80 K [22]. Nous retrouvons ici une deuxième caractéristique d’un exciton parfaitement unidimensionnel. En effet, à l’équilibre thermodynamique, l’exciton 1D a un temps de vie radiatif qui montre cette variation en \sqrt{T} avec la température [57]. Ainsi, la taille finie de la chaîne rouge ou plutôt celle de la région émettrice (nous montrerons que celles-ci sont égales dans le dernier chapitre) est suffisante pour ne pas être ”sentie” par l’exciton rouge qui montre toutes les propriétés d’une excitation parfaitement unidimensionnelle.

L’étude de la variation de Γ_0 avec la température nous a permis de conclure que la largeur de raie homogène est dominée jusqu’à 50 K par l’interaction entre l’exciton rouge

et les phonons LA du cristal de monomère. Ce processus thermalise très efficacement l'exciton dans sa bande, i.e. qu'il est à l'équilibre thermodynamique avec le cristal de monomère.

Enfin, la comparaison des largeurs de raies homogènes vibroniques et zéro-phonon nous a permis de mesurer les temps de cohérence de phonons optiques de la chaîne. Ceux-ci sont compris entre 300 et 600 fs à basse température, en accord avec d'autres mesures effectuées sur un autre poly-diacétylène.

Chapitre 5

Interaction entre l'exciton rouge et les photons

Dans ce chapitre, nous étudions la variation de l'émission d'une chaîne rouge unique et isolée en fonction de la puissance d'excitation. Nous présentons les résultats obtenus pour une excitation à l'énergie de l'absorption assistée par un phonon optique D, puis pour une excitation à la résonance de l'absorption directe par l'exciton rouge. Pour le premier type d'excitation, le nombre d'excitons créés sur la chaîne varie linéairement en fonction de la puissance d'excitation dans toute la gamme de puissance étudiée. Sous excitation résonnante, nous mettons par contre en évidence la saturation de l'absorption excitonique de la chaîne.

La saturation de l'absorption optique s'interprète très différemment en fonction du type d'excitations photocréées. En effet si l'excitation photocréée est un fermion, l'absorption des photons incidents est à forte puissance d'excitation compensée par l'émission stimulée de l'excitation photocréée [70, 67]. Les populations des niveaux de l'état fondamental et de l'état excité sont égales, et l'absorption optique est saturée. Par contre, pour une transition où l'excitation photocréée est un boson, l'absorption optique ne peut plus être saturée par le même processus.

Dans ce chapitre, nous étudions les conditions de saturation d'une absorption optique dont l'excitation est un boson. Comme dans le chapitre 3, nous concluons que le temps de vie de l'état photocréé contrôle l'absorption optique.

5.1 Conditions expérimentales

Tout comme dans le chapitre 4, les cristaux analysés lors des études expérimentales présentées ci après sont ceux décrits dans la section 1.2.5, i.e. fortement dilués en polymères.

Deux types d'excitations d'une chaîne rouge unique et isolée sont présentées dans ce chapitre.

Nous étudions tout d'abord l'excitation non résonnante (NR) de la chaîne rouge par la raie à 501.7 nm du laser à Argon ionisé. L'énergie des photons incidents est à la résonance de la raie d'absorption D (absorption assistée par un phonon longitudinal optique D) et nous analysons l'évolution des raies d'émission zéro-phonon et D en fonction de la puissance d'excitation. La figure 5.1 représente les processus d'absorption et d'émission pour cette excitation.

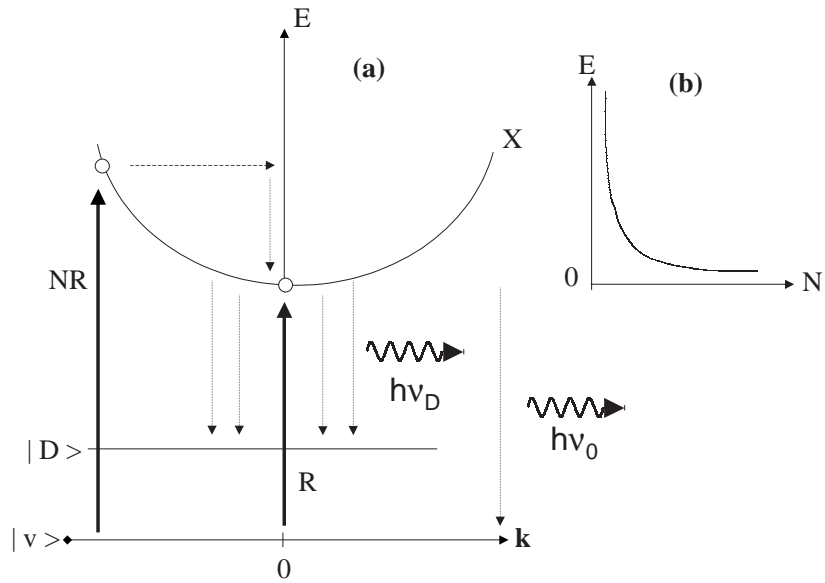


FIG. 5.1 – (a) : Représentation de l’excitation résonnante (R), et de l’excitation non résonnante (NR) de la chaîne rouge. Pour la première excitation, l’énergie des photons incidents est égale à celle de la transition excitonique directe. On étudie alors en μ -PL l’émission vibronique D, $h\nu_D$. Pour la deuxième excitation (NR), l’énergie des photons incidents est à la résonance de l’absorption indirecte assistée par un phonon optique D. Nous étudions dans ce cas en μ -PL les émissions directe, $h\nu_0$, et vibronique D. Sur ce schéma, X représente la bande parabolique des états d’excitons. (b) : Nombre moyen d’occupation des états excitoniques rouges en fonction de leur énergie donné par une statistique de Boltzmann. Dans la gamme de températures que nous étudions, au voisinage de 10 K, les états peuplés thermiquement sont dans une bande d’énergie dont la largeur est de l’ordre du meV. Les états occupés sont alors restreints au premier cinquième de la première zone de Brillouin.

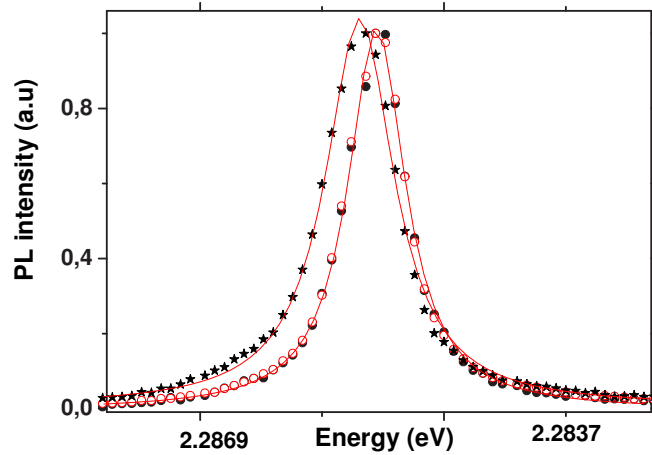


FIG. 5.2 – Émissions zéro-phonon sous excitation non résonnante à $3.2 \cdot 10^2$ (cercles fermés), $6 \cdot 10^4$ (cercles ouverts) et $3.5 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$ (étoiles). Les fonctions tracées en traits pleins sont les fits lorentziens associés à chacune de ces 3 raies. Pour les 2 premières, la largeur à mi hauteur et le centre de la lorentzienne sont respectivement de $600 \mu\text{eV}$ et 2.2854 eV . Les paramètres de la dernière émission sont eux $730 \mu\text{eV}$ et 2.2855 eV . Toutes ces mesures sont obtenues à 10 K .

Nous étudions aussi l'excitation résonnante (R) de la chaîne rouge où l'énergie des photons incidents est ajustée pour être à la résonance de l'absorption excitonique directe. On utilise pour ce faire un laser à colorant (coumarine 540 accordable entre 515 et 570 nm) pompé par le laser à Argon. Dans ce cas, l'émission zéro-phonon est à la même énergie que la raie d'excitation laser. En $\mu\text{-PL}$, nous ne pouvons donc pas dissocier ces deux raies, et nous ne suivons alors que l'évolution de la raie d'émission D en fonction de la puissance d'excitation. La figure 5.1 montre le processus d'absorption et d'émission pour ce deuxième type d'excitation.

Toutes les expériences de ce chapitre sont effectuées à des températures voisines de 10 K . L'énergie issue de l'agitation thermique est donc de l'ordre de 1 meV ($k_B T$ à 10 K). L'exciton rouge ayant une masse effective de l'ordre de $0.1 m_0$, et un centre de masse décrit par une bande, nous déduisons que pour avoir une énergie de 1 meV , le centre de masse de l'exciton rouge doit avoir un moment de quelques 10^{-2} \AA^{-1} . Le paramètre de maille de la chaîne étant de 9.8 \AA , dans la gamme de température dans laquelle nous nous plaçons, le moment de l'exciton rouge reste dans le premier cinquantième de la première zone de Brillouin.

5.2 Excitation non résonnante de la chaîne rouge

La figure 5.2 présente sous excitation non résonnante (NR) à 10 K , les raies d'émission zéro-phonon obtenues pour différentes puissances d'excitation. Nous remarquons que la forme de cette émission reste invariante entre $3.2 \cdot 10^2$ et $6 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$. La raie est dans cette gamme de puissance lorentzienne, centrée à 2.2854 eV , et de largeur à mi hauteur $\Gamma_0 = 600 \mu\text{eV}$. Ensuite, entre $6 \cdot 10^4$ et $3.5 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$, la raie zéro-phonon s'élargit et se

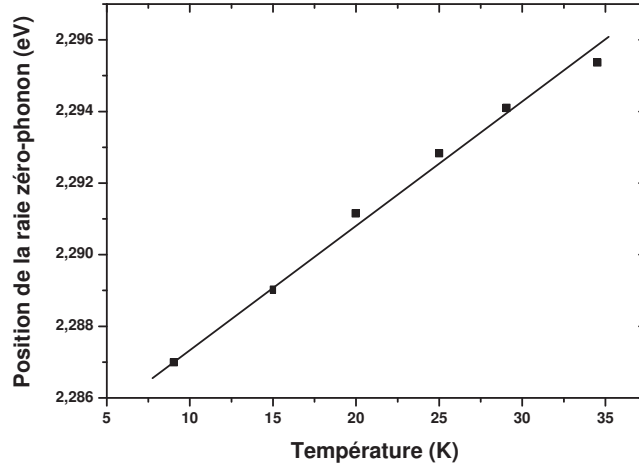


FIG. 5.3 – Variation de la position de la raie d’émission zéro-phonon en fonction de la température observée en μ -PL pour une excitation à 100 W.cm^{-2} .

déplace continûment vers les hautes énergies tout en conservant une forme lorentzienne. A $3.5 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$, la raie est centrée en 2.2855 eV et montre une largeur à mi hauteur Γ_0 de $730 \mu\text{eV}$. Pour interpréter cette variation de la forme de raie zéro-phonon avec la puissance d’excitation, revenons aux résultats du chapitre précédent sur la dépendance en température de la luminescence zéro-phonon. Lorsqu’en moyenne il n’y a pas plus d’un exciton sur la chaîne, nous avons montré que l’interaction entre l’exciton rouge et les phonons LA du cristal de monomère conduit à la thermalisation de la chaîne. Dans ce cas, la température du cristal gouverne la valeur de Γ_0 dont la mesure donne réciproquement la température de la chaîne (voir figure 4.6). Ainsi, de la largeur de raie zéro-phonon à $6 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$, nous déduisons une température de 10 K pour la chaîne, et pour une excitation à $3.5 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$, une température de 11 K . Par ailleurs, l’élargissement de la raie zéro-phonon peut être comparé au déplacement vers le bleu de cette même raie avec la température. La figure 5.3 présente la variation de la position de l’émission zéro-phonon en fonction de la température pour une excitation à 100 W.cm^{-2} (à cette puissance nous ne créons pas plus d’un exciton en moyenne sur la chaîne). De ces valeurs nous déduisons qu’entre 10 et 11 K le centre de la raie se déplace d’environ $100 \mu\text{eV}$ vers les hautes énergies, comme nous l’observons entre des excitations à $6 \cdot 10^4$ et $3.5 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$. L’élargissement et le déplacement vers le bleu de l’émission zéro-phonon dérivent donc d’un échauffement du cristal de 3BCMU. Cet échauffement doit très vraisemblablement être induit par l’absorption des chaînes bleues, largement majoritaires dans le cristal de monomère et fortement absorbantes à de telles énergies d’excitation.

Dans la gamme de puissance explorée, les interactions entre excitons ne sont pas importantes. En effet, si nous calculons le nombre Na_x , où N désigne le nombre d’excitons par une unité de longueur et a_x leur rayon de Bohr, nous trouvons que ce dernier est de l’ordre de 10^{-3} . En prenant une valeur typique de section efficace d’absorption de polymères conjugués, $\sigma = 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ [65], une tache focale d’un micron de diamètre, nous estimons grossièrement qu’à $3.5 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$, la densité d’excitons créés sur la zone éclairée de la chaîne, Na_x , vaut $8 \cdot 10^{-3}$. Pour cette valeur, les effets d’interactions entre

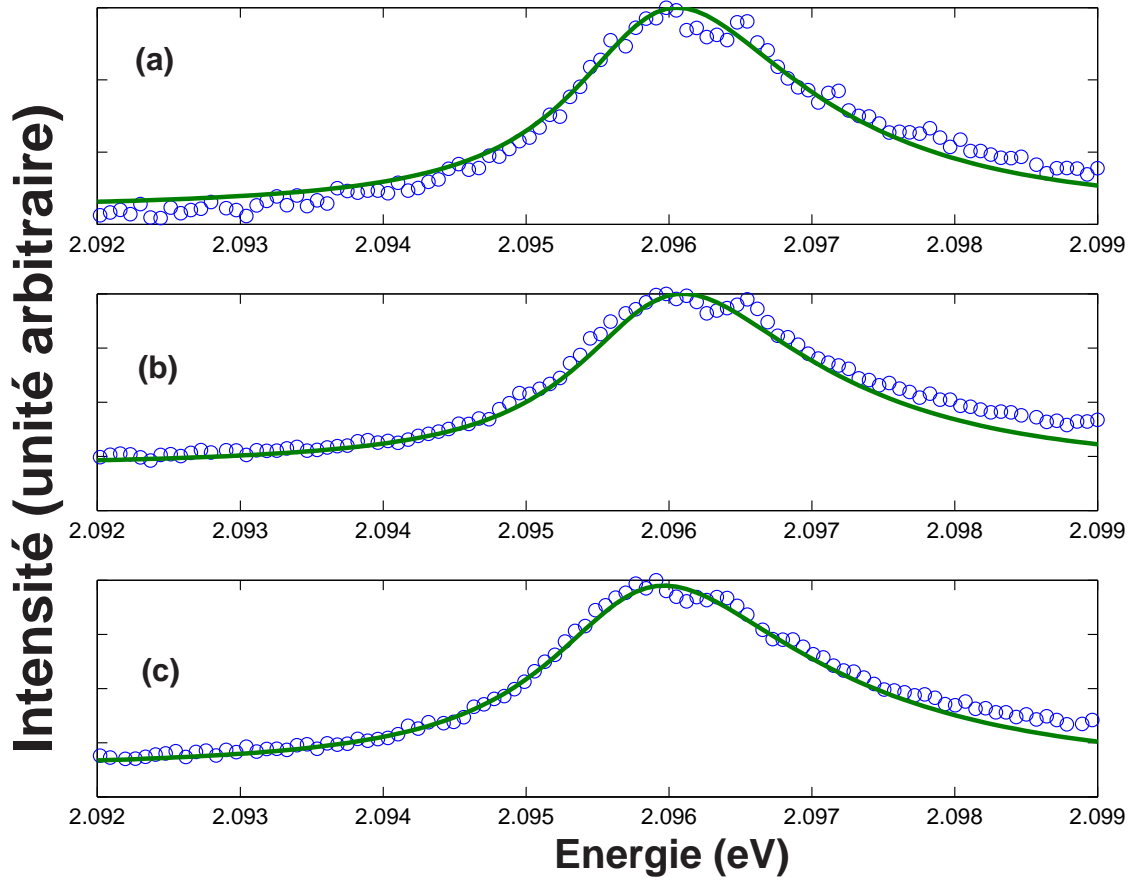


FIG. 5.4 – Émission vibronique D sous excitation non résonnante : à $1 \cdot 10^4$ (a), $6.5 \cdot 10^4$ (b) et $1.3 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$ (c). Les fonctions tracées en traits pleins sont les fits de chacune de ces 3 raies donnés par l'équation (4.1). Pour les 2 premiers, les paramètres T et Γ_D de (4.1) valent respectivement 10 K et 1.5 meV. Pour le fit de la raie D à $1.3 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$, ils valent 12 K et 1.7 meV.

excitons peuvent être négligés [71, 68].

La figure 5.4 présente les raies d'émission D à différentes puissances d'excitation NR, et, le fit de chacune de ces raies donné par l'équation (4.1) superposé aux points expérimentaux. Nous remarquons premièrement que l'accord entre le modèle et les données expérimentales est très bon. Ensuite, pour les excitations NR à $1 \cdot 10^4$ et $6.5 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$ (encarts (a) et (b)), les paramètres T et Γ_D de (4.1) valent respectivement 10 K et 1.5 meV. Pour l'excitation NR à $1.3 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$ (encart (c)), ils sont égaux à 12 K et 1.7 meV. A $1.3 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$, tout se passe donc comme si la température du cristal de 3BCMU était passée à 12 K. Nous concluons donc que la variation spectrale de l'émission D en fonction de la puissance d'excitation NR est semblable à celle de l'émission zéro-phonon.

La figure 5.5 présente la variation de l'intensité intégrée des raies zéro-phonon et D en fonction de la puissance d'excitation NR à 10 K. Nous remarquons que l'aire de ces deux raies est proportionnelle à la puissance d'excitation NR dans toute la gamme de puissance explorée. L'émission vibronique D étant issue de la recombinaison radiative de tous les états \mathbf{k} de la bande d'exciton, son intensité intégrée est proportionnelle au nombre d'excitons créés sur la chaîne en considérant que l'élément de matrice de transition optique ne dépend pas du moment.

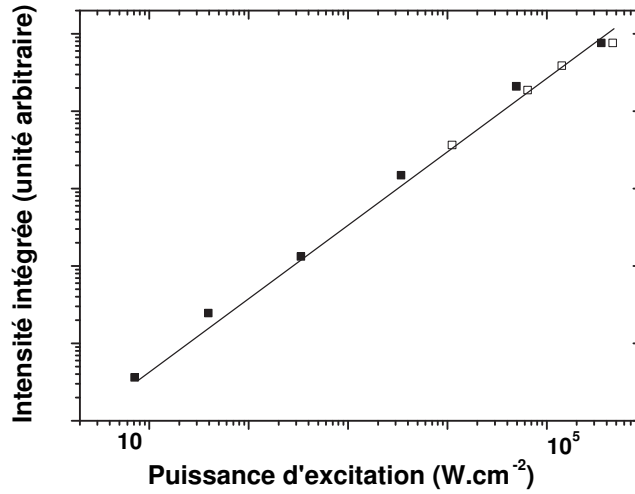


FIG. 5.5 – Intensités intégrées des raies zéro-phonon (carrés pleins) et D (carrés ouverts) en fonction de la puissance de l’excitation non résonnante à 10 K. Le segment représente une pente unité et les valeurs présentées sont normalisées par rapport à leur maximum.

5.3 Excitation résonnante de la chaîne rouge

La figure 5.6 présente les raies d’émission vibronique D sous excitation résonnante (R) à 8 K. A cette température, nous avons montré dans le chapitre 4 que la largeur d’émission homogène de la raie D, Γ_D , vaut 1.1 meV. Pour $T=8$ K et $\Gamma_D=1.1$ meV, la figure 5.6.a montre pour une excitation R à 1 W.cm^{-2} , que la forme de la raie D est très bien reproduite par le modèle utilisant l’équation (4.1). Par contre, sur les figures 5.6.b et 5.6.c, nous constatons que plus la puissance d’excitation est grande, plus le résultat obtenu en utilisant la fonction (4.1) s’écarte des valeurs expérimentales dans la région des hautes énergies. L’asymétrie de la raie D augmente avec la puissance d’excitation. Plus généralement, à forte puissance d’excitation résonnante, nous remarquons sur les spectres de μ -PL, que la raie d’émission D se déforme, du côté basse énergie comme du côté haute énergie.

L’origine du changement de la forme des raies vibroniques résulte de la superposition de l’émission de plusieurs chaînes rouges excitées lorsqu’on monte la puissance d’excitation. Nous reproduisons maintenant les formes des émissions de la figure 5.6.b et 5.6.c en considérant que la déformation de la raie du côté des hautes énergies provient de l’émission vibronique D d’une autre chaîne rouge.

Sur la figure 5.7, nous présentons les spectres de (b) et (c) de la figure 5.6, et un modèle superposant les émissions vibroniques D de deux chaînes rouges distinctes, toutes deux données par la fonction (4.1). La contribution principale provient de l’émission de la première chaîne et correspond à celle présentée sur la figure 5.6 par la ligne continue. L’émission de la deuxième chaîne est centrée en 2.0946 eV, et voit son amplitude augmenter entre les excitations à $3.8 \cdot 10^3 \text{ W.cm}^{-2}$ et $3.4 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$. Nous remarquons que l’ajout de l’émission de la seconde chaîne rouge permet de reproduire parfaitement l’émission que nous observons à $3.8 \cdot 10^3 \text{ W.cm}^{-2}$ et $3.4 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$.

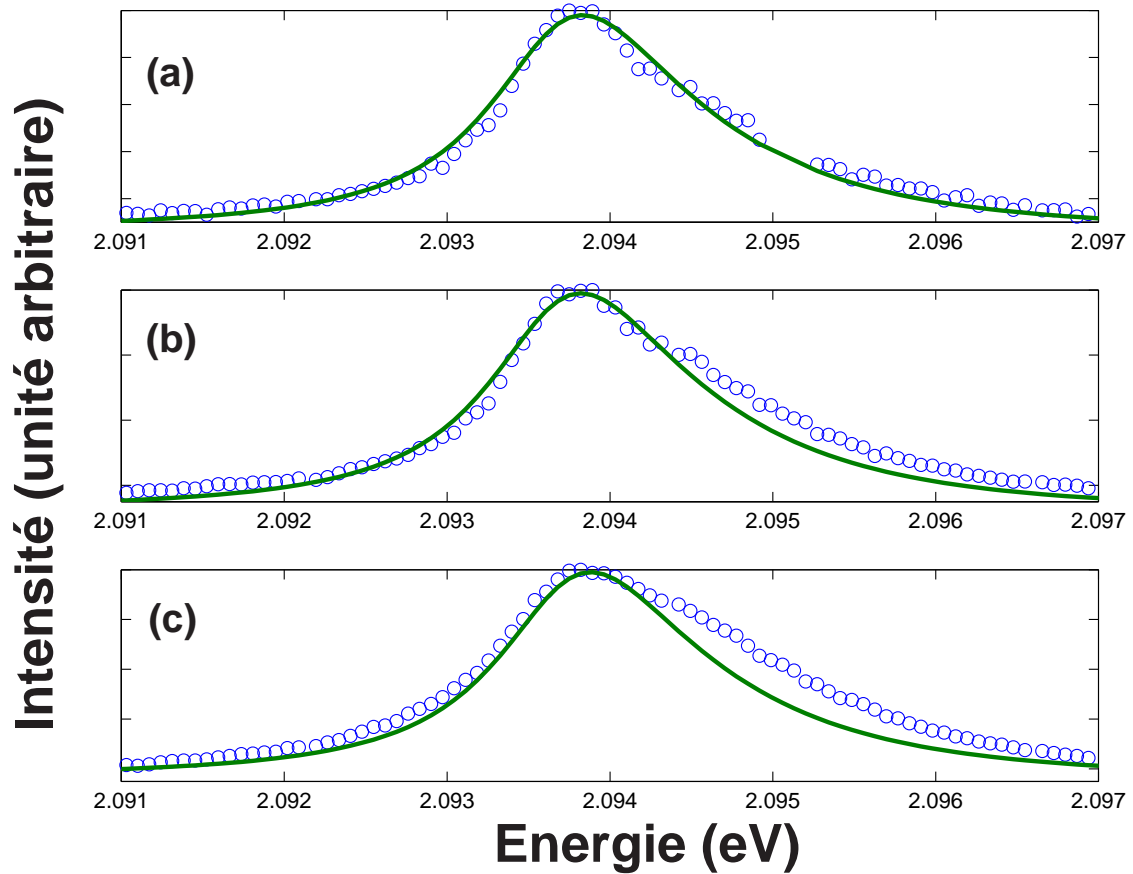


FIG. 5.6 – Émission vibronique D sous excitation résonnante (R) à 8 K : (a) pour une puissance d'excitation de 1 W.cm^{-2} ; (b) pour une puissance d'excitation de $3.8 \cdot 10^3 \text{ W.cm}^{-2}$; (c) pour une puissance d'excitation de $3.4 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$. Les cercles ouverts sont les données expérimentales et les lignes continues le résultat du modèle donné par l'équation (4.1) pour $T = 8 \text{ K}$ et $\Gamma_D = 1.1 \text{ meV}$.

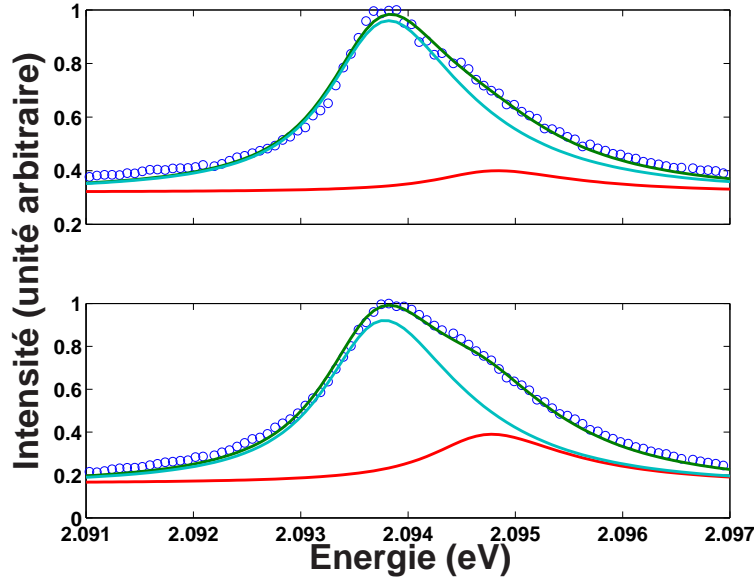


FIG. 5.7 – Émission vibronique D sous excitation résonnante (R) à 8 K : (a) pour une puissance d’excitation de $3.8 \cdot 10^3 \text{ W.cm}^{-2}$; (b) pour une puissance d’excitation de $3.4 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$. Les cercles ouverts sont les données expérimentales et les lignes continues le résultat du modèle donné par l’équation (4.1) pour les émissions individuelles et totales de deux chaînes rouges distinctes. L’émission de la première chaîne est centrée en 2.0936 eV, celle de la deuxième est centrée en 2.0946 eV. Pour les deux émissions, nous utilisons $T=8 \text{ K}$ et $\Gamma_D=1.1 \text{ meV}$ dans la fonction (4.1).

Plus généralement, sous excitation résonnante, à basse puissance d’excitation, nous observons l’émission D d’une seule chaîne rouge, celle sur laquelle nous focalisons le faisceau incident, dont nous reproduisons parfaitement la forme par la fonction (4.1). Ensuite, à forte excitation, nous mettons en évidence l’apparition de l’émission d’autres chaînes rouges qui se superposent à celle de la chaîne que nous étudions. Dans cette situation aussi, comme le montre la figure 5.7, nous reproduisons l’émission totale en additionnant la contribution de chaque chaîne donnée par la fonction (4.1). La présence de l’émission d’autres chaînes sera discutée dans le chapitre 6.

A partir des décompositions que nous venons de présenter, nous pouvons extraire la contribution de l’émission D de la chaîne sur laquelle nous focalisons le faisceau laser incident. Dans la suite de ce chapitre, nous ne considérons plus que cette émission.

La figure 5.8 présente sous excitation résonnante, la variation de l’intensité intégrée de la raie D en fonction de la puissance d’excitation à 8 K. Le signal de luminescence D varie proportionnellement à la puissance d’excitation jusqu’à 10^3 W.cm^{-2} , puis sature progressivement. Pour déterminer l’origine de cette saturation, nous comparons maintenant les nombres d’excitons créés sur la chaîne sous excitation R et sous excitation NR. Nous présentons pour cela, pour une chaîne rouge unique, une estimation du rapport entre le coefficient d’absorption sous excitation R et sous excitation NR puisque le nombre d’excitons créés sur la chaîne, N , est proportionnel à αP où α désigne le coefficient d’absorption et P la puissance d’excitation.

A 13 K, des mesures d’absorption sur un ensemble de chaînes rouges de poly-3BCMU montrent que le rapport des maxima des absorptions R et NR, $\alpha_R^{max}/\alpha_{NR}^{max}$, est égal à 10. A cette température, les largeurs des raies d’absorption R et NR valent respectivement

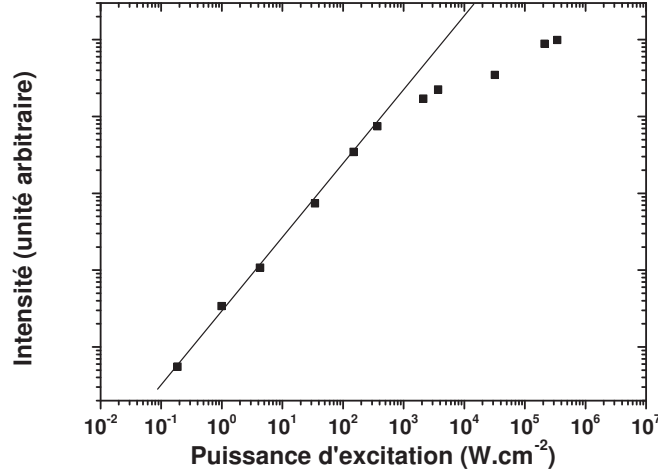


FIG. 5.8 – Intensité intégrée de la raie D en fonction de la puissance de l’excitation résonnante à 8 K. Le segment représente une pente unité et les valeurs sont issues des spectres présentées sur la figure 5.6.

1.5 meV et 5 meV [18]. Dans le chapitre 4, nous avons montré que la largeur d’émission homogène de la raie de recombinaison directe vaut 800 μeV à cette température. Les chaînes rouges montrant une émission de résonance, i.e. que les spectres d’émission et d’absorption sont identiques, nous déduisons que l’élargissement inhomogène est de 700 μeV pour ces mesures d’absorption sur un ensemble de chaînes. Des expériences de macroluminescence sur un ensemble de chaînes rouges ont par ailleurs montré que la force d’oscillateur ne varie pas en fonction de la température. Dans ce cas, l’aire des raies d’absorption est constante, et en considérant que la largeur homogène de la raie d’absorption D ne varie pas avec la température, nous pouvons majorer le rapport entre les coefficients d’absorption R et NR d’une unique chaîne rouge par

$$\left(\frac{\alpha_{NR}^{max}}{\alpha_R^{max}}\right)(T) = \frac{1}{10} \frac{\Gamma_0(T)}{\Gamma_D} \quad (5.1)$$

où les largeurs, Γ , sont les largeurs homogènes des raies d’absorption. De (5.1), à 8 K, nous déduisons que le nombre d’excitons créés sur une chaîne rouge unique sous excitation résonnante est cinquante fois plus important que sous excitation NR. Le nombre d’excitons créés, Na_x , n’excède alors pas 10^{-1} sous excitation résonnante ¹. Nous concluons donc que la saturation présentée sur la figure 5.8 ne dérive pas d’interactions entre excitons .

¹Notons que le nombre de photons absorbés dans le volume éclairé vaut $n=(\sigma PT_2)/(\hbar\nu)$; En prenant $\sigma=10^{-13}$ cm^2 sous excitation résonnante, $T_2=1$ ps, $\hbar\nu=2$ eV, pour une excitation $P=1$ μW , $n=0.2$ ps^{-1} , et 200 à 1 mW.

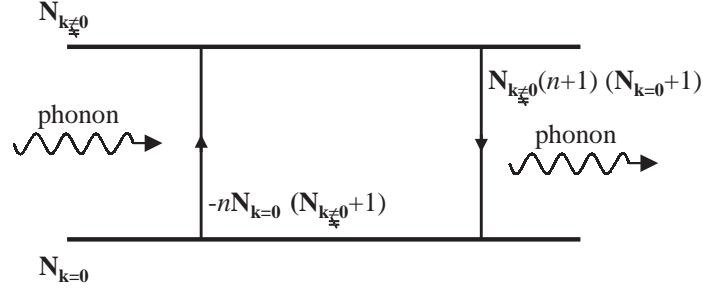


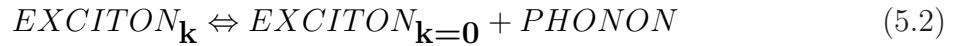
FIG. 5.9 – Représentation de la contribution de l’interaction entre l’exciton et les phonons acoustiques dans l’évolution des populations $\partial N_{\mathbf{k}=0}/\partial t$ et $\partial N_{\mathbf{k}\neq 0}/\partial t$. n désigne le nombre moyen d’occupation des phonons acoustiques.

5.4 Saturation de l’absorption excitonique

Dans cette partie, nous étudions l’évolution de l’absorption excitonique en fonction de la puissance d’excitation, à l’état stationnaire sous excitation résonnante. Nous présentons le modèle généralement utilisé pour étudier l’interaction entre exciton, photons et phonons [69]. Nous considérons, comme nous l’avons montré dans le paragraphe 3.3, que le nombre de photons absorbés est donné par la Règle d’or de Fermi. Nous nous plaçons dans un régime dilué d’excitons, i.e. pour $Na_x \ll 1$, où les excitons apparaissent comme un gaz de bosons sans interactions. Nous présentons les résultats du modèle standard avant de discuter de leur interprétation.

5.4.1 Modèle standard

Nous considérons deux types d’états : celui de moment $\mathbf{k}=0$ couplé au rayonnement incident ; ceux de moments $\mathbf{k}\neq 0$ découplés de la radiation laser. Pour un semiconducteur, à basse température, la diffusion des excitons est dominée par les phonons acoustiques [50]. Nous considérons donc que la diffusion d’un état excitonique de moment $\mathbf{k}=0$ vers un autre de moment non nul se fait par absorption-émission de phonons acoustiques, soit :



La figure 5.9 montre la variation du nombre moyen d’occupation de l’état $\mathbf{k}=0$, $N_{\mathbf{k}=0}$, et celui d’un état de moment $\mathbf{k}\neq 0$, $N_{\mathbf{k}\neq 0}$, suite à l’interaction entre l’exciton et les phonons acoustiques dont n représente le nombre moyen d’occupation.

En regroupant l’ensemble des états de moment $\mathbf{k}\neq 0$ dans une population d’excitons découplés du rayonnement, \mathcal{N} , les équations de bilan des populations $N_{\mathbf{k}=0}$ et \mathcal{N} s’écrivent à l’état stationnaire

$$G - \frac{N_{\mathbf{k}=0}}{\tau_0} - C \left[n N_{\mathbf{k}=0} (\mathcal{N} + 1) - \mathcal{N} (n + 1) (N_{\mathbf{k}=0} + 1) \right] = 0 \quad (5.3)$$

$$-\frac{\mathcal{N}}{\tau_1} + C \left[nN_{\mathbf{k}=0}(\mathcal{N} + 1) - \mathcal{N}(n + 1)(N_{\mathbf{k}=0} + 1) \right] = 0 \quad (5.4)$$

où G est le terme de création d'excitons, donné par la règle d'or de Fermi. τ_0 et τ_1 sont les temps de recombinaisons radiatives² des états de moments $\mathbf{k}=0$ et $\mathbf{k}\neq 0$, et C désigne le coefficient de couplage entre les excitons et les phonons acoustiques que nous considérons comme un réservoir classique, i.e. $n \approx (n + 1) \propto k_B T$.

En considérant le cas de faibles populations des états excitoniques de moment non nul, les solutions du système d'équations (5.3,5.4) s'écrivent

$$N_{\mathbf{k}=0} = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (5.5)$$

$$\mathcal{N} = \frac{W(T)N_{\mathbf{k}=0}M}{[M\tau_1^{-1} + W(T)] + W(T)N_{\mathbf{k}=0}} \quad (5.6)$$

$W(T) = CMn \propto CMk_B T$ où M désigne le nombre effectif d'états de moment non nul qui constituent la populations \mathcal{N} , et a , b et c valent

$$a = \frac{-W(T)}{\tau_0}$$

$$b = GW(T) - \frac{M}{\tau_1\tau_0} [1 + M^{-1}\tau_1 W(T) + \tau_0 W(T)]$$

$$c = \frac{PM}{\tau_1\tau_0} [\tau_0 + W(T)\tau_0 M^{-1}\tau_1]$$

Discutons maintenant les variations de \mathcal{N} et $N_{\mathbf{k}=0}$ en fonction de G (figure 5.10). Nous distinguons deux régimes :

Dans le premier régime, la constante de couplage exciton-phonon est grande devant l'inverse du temps de vie radiatif de l'exciton, et $N_{\mathbf{k}=0} \ll \mathcal{N}$: Les excitons photocréés sont très rapidement diffusés vers des états de moment non nul, et $N_{\mathbf{k}=0}$ et \mathcal{N} sont tous deux proportionnels à G .

Dans le second régime, le nombre d'excitons de moment $\mathbf{k}=0$ varie toujours linéairement en fonction de G , et au contraire \mathcal{N} sature. Le seuil de saturation est donné par le nombre de phonons acoustiques permettant de peupler les états de moment $\mathbf{k}\neq 0$. En effet, \mathcal{N} ne peut excéder la valeur limite $\mathcal{N} = n$. Sans négliger le nombre moyen d'occupation des états de moment $\mathbf{k}\neq 0$, on montre d'après les équations (5.3) et (5.4) que le seuil de saturation est donné par $G = G_{sat} = n \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_1} \right)$ qui induit

$$N_{\mathbf{k}=0} = \mathcal{N} = n \quad (5.7)$$

Au delà du seuil de saturation, \mathcal{N} ne varie plus même si G augmente tandis que le nombre moyen d'excitons en $\mathbf{k}=0$ vaut

$$N_{\mathbf{k}=0} = \tau_0 \left(G - \frac{n}{\tau_1} \right) \quad (5.8)$$

Présentons maintenant l'état du système au delà du seuil de saturation de \mathcal{N} ³.

²Nous incluons dans la recombinaison radiative l'ensemble des mécanismes de recombinaisons excitoniques aboutissant à l'émission de photons distincts de ceux d'excitation. La recombinaison radiative comprend ainsi la recombinaison spontanée et tous les mécanismes de recombinaisons indirectes. Le temps de recombinaison radiative correspond donc à la durée de vie d'un état excitonique lorsque celui-ci n'est le lieu d'aucune autre interaction.

³Une autre source de saturation de \mathcal{N} peut être mise en évidence d'après l'équation 5.6. En effet,

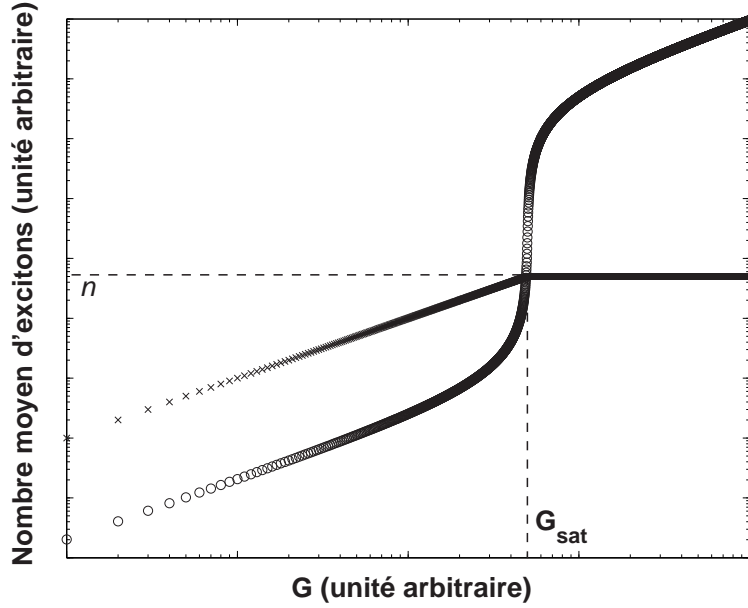


FIG. 5.10 – Représentation de l'évolution des populations $N_{\mathbf{k}=0}$ (cercles ouverts) et \mathcal{N} (croix) en fonction du terme de création d'excitons, G , pour $M=100$, $\tau_0=\tau_1=100$ ps, $T=10$ K et $C=10^{-4}$. Le choix de ces paramètres est arbitraire mais ne modifie en rien le comportement général présenté.

5.4.2 Etat du système au delà du "seuil" de saturation

Etudions la variation de $N_{\mathbf{k}=0}$ dans la région où \mathcal{N} sature. Sur la figure 5.10, nous remarquons en amont en et en aval du seuil de saturation, que $N_{\mathbf{k}=0}$ varie linéairement avec G . Par contre, au seuil, $N_{\mathbf{k}=0}$ montre une variation surlinéaire en fonction de G . Cette dernière dérive de la saturation de \mathcal{N} , et traduit le passage du système dans un nouvel état.

Au delà du seuil de saturation de \mathcal{N} , nous décomposons la population d'excitons de moment $\mathbf{k}=0$ en deux parties :

- La première partie correspond au nombre d'excitons créés en $\mathbf{k}=0$ telle que $\mathcal{N}=n$. Nous venons de montrer que cette condition revient à $N_{\mathbf{k}=0}=n$.
- La deuxième partie correspond à l'excédent de la population d'excitons créés en $\mathbf{k}=0$ qui n'interagit pas avec les phonons acoustiques. En effet, au delà du seuil de saturation de \mathcal{N} , des excitons de moment nul continuent à être créés, mais ne peuvent plus aller peupler les états de moments $\mathbf{k}\neq 0$ puisqu'il n'y a pas de phonons acoustiques dans le système pour assurer cette diffusion des excitons.

Nous écrivons alors (5.8) sous la forme

$$N_{\mathbf{k}=0} = n + \tau_0(G - G_{sat}) \quad (5.9)$$

dont le premier terme représente la population d'excitons de moment $\mathbf{k}=0$ au seuil de saturation de \mathcal{N} , et, le deuxième terme, l'excédent de la population d'excitons créés en $\mathbf{k}=0$ qui est figé dans cet état. Comme l'illustre la figure 5.10, le nombre d'excitons en $\mathbf{k}=0$ varie linéairement en fonction de G au delà du seuil de saturation de \mathcal{N} .

pour $M\tau_1^{-1} + W(T) = W(T)N_{\mathbf{k}=0}$, nous obtenons $\mathcal{N} = M/2$. Cette origine de la saturation de \mathcal{N} n'est pas satisfaisante puisqu'elle revient à $N_{\mathbf{k}\neq 0} = 1/2$ alors que l'équation 5.6 n'est valable que pour $N_{\mathbf{k}\neq 0} \ll 1$.

Dans le paragraphe suivant, nous discutons l'interprétation à donner aux résultats précédents pour déduire l'état du système en fonction du nombre de photons incidents. En effet, le paramètre G qui traduit le terme de création d'excitons, est ici considéré comme donné par la Règle d'or de Fermi. Dans ce cas, il est proportionnel à la puissance d'excitation, mais cette hypothèse impose certaines restrictions comme nous l'avons montré dans le paragraphe 3.3.

5.4.3 Discussion

Dans le paragraphe 3 du chapitre 3, nous avons montré que le temps de vie de l'état photocréé, τ , contrôle l'absorption excitonique. Lorsqu'il est court devant la période de Rabi stimulée, $T_N = \sqrt{2\pi}/(g\sqrt{N})$ où g désigne le coefficient de couplage exciton-photon et N le nombre de photons interagissant avec le semiconducteur, le nombre de photons absorbés s'écrit $N(1 - e^{-t/T})$ où $1/T$ est le taux de transition optique donné par la Règle d'or de Fermi. A l'état stationnaire, le nombre total d'excitons créés est proportionnel au nombre de photons incidents.

Dans le cas où la période de l'oscillation de Rabi n'est pas petite devant le temps de vie de l'état photocréé, à l'état stationnaire, la Règle d'or de Fermi n'est pas valable pour décrire l'absorption des photons incidents. Le nombre total d'excitons créés ne varie plus linéairement en fonction du nombre de photons incidents.

A basse puissance d'excitation, le peuplement des excitons de moment non nul est assuré par la diffusion des excitons photocréés en $\mathbf{k}=0$, suite à leurs collisions avec les phonons. Dans ce régime, le temps de vie de l'état $\mathbf{k}=0$ correspond au temps caractéristique d'interaction entre exciton et phonons. Pour les semiconducteurs, ce dernier est court devant la période de Rabi stimulée. L'absorption optique est alors donnée par la Règle d'or de Fermi, et le terme G est donc proportionnel au nombre de photons incidents. A l'état stationnaire, les variations des populations \mathcal{N} et $N_{\mathbf{k}=0}$ en fonction de G sont donc équivalentes à la réponse du système en fonction de la puissance d'excitation. L'absorption excitonique est essentiellement traduite par la population \mathcal{N} .

A forte puissance d'excitation, à l'état stationnaire, nous remarquons deux situations où l'absorption optique ne suit pas la Règle d'or de Fermi.

- La première est donnée par le temps caractéristique d'interaction entre un exciton de moment $\mathbf{k}=0$ et les phonons. Lorsque le nombre de photons incidents est grand, la période de Rabi, T_N , diminue, et pour N suffisamment grand, le temps de diffusion de l'exciton par les phonons n'est plus négligeable devant T_N . Dans ce régime, à l'état stationnaire, l'absorption optique n'est plus donnée par la Règle d'or de Fermi, et le nombre total d'excitons créés ne varie plus linéairement en fonction du nombre de photons incidents.
- La deuxième situation est présente dans le modèle standard précédent. En effet, si le temps caractéristique d'interaction entre un exciton de moment $\mathbf{k}=0$ et les phonons est toujours court devant la période de Rabi stimulée, même à forte puissance, le nombre de photons absorbés varie linéairement en fonction du nombre de photons incidents. A l'état stationnaire, le nombre total d'excitons créés est donc proportionnel à la puissance d'excitation, et essentiellement donné par la population \mathcal{N} . Néanmoins, à partir d'un seuil d'excitation, le nombre d'excitons photocréés est en gros égal au nombre moyen de phonons. On ne peut plus peupler davantage les états $\mathbf{k}\neq 0$, même en augmentant la puissance d'excitation, et au-delà d'un seuil d'excitation, le temps de vie de l'excédent de la population d'excitons photocréés

en $\mathbf{k}=0$ est limité au temps de recombinaison radiative de ces excitons. Ce dernier est long devant la période de Rabi stimulée, et le nombre total d'excitons créés ne varie plus linéairement en fonction du nombre de photons incidents.

Dans les deux cas précédents, les résultats du modèle de bilan des populations d'excitons ne sont pas interprétables simplement. En effet, ils correspondent à deux régimes où le terme de création d'excitons ne varie pas linéairement en fonction du nombre de photons incidents. Dans le paragraphe suivant, nous revenons aux résultats obtenus sous excitation résonnante d'une chaîne rouge en μ -PL. Rappelons que la figure 5.8, présentant la variation de l'intensité intégrée de la raie D en fonction de la puissance d'excitation, montre que l'absorption excitonique rouge sature à forte puissance d'excitation. Nous déterminons maintenant si cette saturation peut correspondre à une des deux situations évoquées ci-dessus.

5.4.4 Application à l'excitation résonnante d'une chaîne rouge

Dans le chapitre 4, nous avons montré que la thermalisation de l'exciton rouge est assurée par les phonons LA du cristal de monomère. Leur nombre moyen s'écrit à une température T

$$\bar{n}_{LA}(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} \quad (5.10)$$

en considérant le potentiel chimique nul [72]. Par ailleurs, dans le paragraphe 4.3.2, nous avons calculé le seuil pour la diffusion d'un exciton de moment $\mathbf{k}=0$ par les phonons LA du cristal de monomère. Il vaut $\mathbf{k}_{3D}^{(min)} = 2m_x^* v_s / \hbar$, et l'énergie minimale de cette diffusion est de $7 \mu\text{eV}$ environ en prenant $m_x^* = 0.1 m_0$ et $v_s = 2.5 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$. Nous calculons alors le nombre total de phonons LA disponibles pour diffuser les excitons couplés au rayonnement incident vers des états découplés de ce rayonnement par

$$\bar{n}_{LA}^{(tot)} = \sum_{\epsilon_i=7\mu\text{eV}}^{\infty} \frac{1}{e^{\epsilon_i/k_B T} - 1} = \int_{7\mu\text{eV}}^{\infty} \frac{\rho(\epsilon)d\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} \quad (5.11)$$

où $\rho(\epsilon)$ est la densité d'états à trois dimensions des phonons LA du cristal de monomère donnée par

$$\rho(\epsilon) = \frac{V\epsilon^2}{(2\pi)^2(\hbar v_s)^3} \quad (5.12)$$

Le paramètre gouvernant le nombre moyen de phonons LA du cristal de monomère interagissant avec l'exciton rouge est le volume V présent dans la densité d'états. Les phonons LA assurant la thermalisation de l'exciton, ils doivent former un réservoir statistique [73]. Par ailleurs, sous excitation non résonnante, d'après les formes de raie zéro-phonon et vibronique D, nous avons montré que les excitons photocréés sont à l'équilibre thermodynamique avec le réseau dans toute la gamme de puissance étudiée. Sous forte puissance d'excitation non résonnante, le nombre d'excitons créés sur la chaîne étant plus important que sous excitation résonnante, les phonons LA du cristal de monomère assurent la thermalisation des excitons, même dans la région de saturation de la figure 5.8. Le volume V de l'équation (5.12) est donc tel que le nombre total de phonons LA du cristal monomère est toujours suffisamment grand devant le nombre d'excitons photocréés. Nous concluons donc que la saturation présentée dans la figure 5.8 ne peut être issue du nombre fini de phonons LA interagissant avec l'exciton. Néanmoins, on peut imaginer une situation, à très basse température, où le nombre de phonons disponibles pour assurer la

thermlisation de l'exciton rouge deviendrait faible. Il serait alors intéressant de pousser cette réflexion.

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe précédent, la saturation du nombre d'excitons créés sur la chaîne peut par contre dériver de la diminution de la période de Rabi stimulée. En effet, à forte puissance d'excitation, T_N peut devenir comparable à τ , le temps caractéristique de diffusion d'un exciton rouge de moment $\mathbf{k}=0$ par les phonons LA du cristal de monomère. Nous étudions maintenant cette hypothèse.

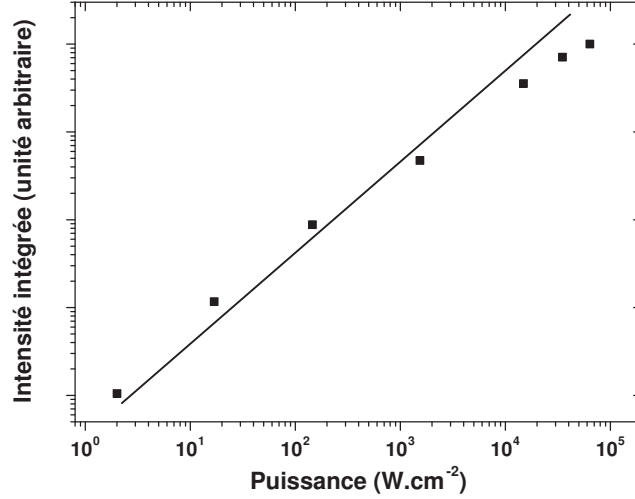


FIG. 5.11 – Variation de l'intensité intégrée de la raie D pour une excitation résonnante à 15 K. La ligne continue représente une pente unité.

Dans le chapitre 4, nous avons montré que $\tau(T) = \hbar/\Gamma_0(T)$. En considérant comme dans la section 5.3 que la section efficace d'absorption de la chaîne varie avec la température comme $1/\Gamma_0(T)$, la variation de la période de l'oscillation de Rabi en fonction de la température s'écrit grossièrement $T_N(T) \propto \sqrt{2}\pi\Gamma_0(T)/\sqrt{N}$.

Dans le cadre des approximations précédentes, à une température T , la puissance d'excitation au seuil de saturation vaut

$$P_{seuil}(T) = P_{seuil}(0) + f(T) \quad (5.13)$$

où $f(T) \propto T^4$ en considérant que $\Gamma_0(T) \propto k_B T$. Cette approximation est raisonnable puisque la largeur d'émission homogène est gouvernée par l'interaction entre l'exciton rouge et les phonons LA du cristal de monomère jusqu'à 50 K [48].

A 8 K, le seuil de saturation de l'absorption excitonique de la chaîne est atteint pour une excitation à 10^3 W.cm^{-2} . A 15 K, d'après l'équation (5.13), on s'attend à atteindre le seuil de saturation pour une excitation d'environ $2 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$. La figure 5.11 présente à 15 K la variation de l'intensité intégrée de la raie d'émission D en fonction de la puissance d'excitation R. Nous remarquons que l'intégrale de la raie varie linéairement jusqu'à 10^4 W.cm^{-2} , puis commence à saturer. Ce résultat expérimental montre que la diminution de la période de Rabi stimulée est responsable de la saturation de l'absorption excitonique rouge à forte puissance d'excitation. Nous concluons donc que la variation du terme G

(équation (5.3)) est non linéaire en fonction de la puissance d'excitation. En effet, d'après le comportement de l'absorption excitonique rouge avec la puissance d'excitation, nous déduisons que ce paramètre doit être posé comme constant lorsque le nombre de photons incidents est tel que $\tau \ll T_N$.

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté la variation de l'absorption excitonique d'une chaîne rouge unique et isolée en fonction de la puissance d'excitation.

Sous excitation non résonnante, dans toute la gamme de puissance étudiée, le nombre d'excitons créés sur la chaîne rouge varie linéairement en fonction de la puissance d'excitation. De plus, la forme des raies du spectre de μ -PL n'est pas affectée par l'augmentation du nombre d'excitons créés sur la chaîne, même à forte puissance d'excitation.

Sous excitation résonnante, à 8 K, la variation du nombre d'excitons créés sur la chaîne est linéaire jusqu'à une puissance de 10^3 W.cm^{-2} , puis sature. En comparant les résultats obtenus sous excitation résonnante et non résonnante, nous montrons que les interactions entre excitons ne sont pas responsables de cet effet.

Nous avons alors présenté un modèle pour étudier la variation du nombre d'excitons créés en fonction de la puissance d'excitation résonnante à basse température. Nous avons conclu, comme dans la section 3.3, que le temps de vie de l'état excitonique couplé au rayonnement contrôle l'absorption optique. Pour la chaîne rouge, ce temps est réduit au temps caractéristique d'interaction entre l'exciton de moment $\mathbf{k}=0$ et les phonons LA du cristal de monomère. A basse puissance d'excitation, l'interaction entre l'exciton rouge et les phonons est suffisamment rapide pour que l'absorption soit donnée par la Règle d'or de Fermi. A forte puissance d'excitation, l'absorption optique change de régime.

A 15 K, la variation du nombre d'excitons créés sur la chaîne en fonction de la puissance d'excitation nous permet de conclure que la diminution de la période de Rabi stimulée est responsable de la saturation de l'absorption excitonique rouge à forte puissance.

Dans ce chapitre, nous avons en outre présenté la saturation de l'absorption excitonique dans un régime où l'exciton peut être considéré comme un parfait boson [74].

Chapitre 6

Cohérence spatiale de l'exciton sur une chaîne rouge de poly-3BCMU

Dans le chapitre 4, nous avons montré que les énergies permises pour le centre de masse de l'exciton rouge doivent être décrites par une bande dont la densité d'états est celle d'un système parfaitement unidimensionnel. Ce résultat expérimental suggère que la variation du potentiel le long de la chaîne est très faible, dans le cas contraire l'exciton rouge serait localisé et son caractère unidimensionnel perdu. L'observation d'une densité d'états unidimensionnelle implique en fait que le centre de masse de l'exciton soit délocalisé sur au moins $0.5 \mu\text{m}$. Les énergies permises pour le centre de masse de l'exciton sont dans ce cas suffisamment proches pour que le passage à la limite continue se fasse dans une bonne approximation [48].

Dans ce chapitre, nous étudions la forme spatiale de la fluorescence d'une chaîne rouge unique par la technique d'imagerie de μ -PL.

Pour une excitation non résonnante, nous montrons que l'émission de l'exciton rouge s'étend sur une longueur caractéristique de dix microns. La forme de l'émission n'est pas affectée par l'augmentation de la puissance d'excitation, ni par le déplacement de la tache d'excitation suivant l'axe de la chaîne. Nous discutons ensuite des différents mécanismes envisageables pour le transport de l'exciton rouge le long de la chaîne.

Sous excitation résonnante, nous montrons que l'extension de l'émission rouge est du même ordre de grandeur que sous excitation non résonnante. Comme dans le chapitre 5, sous forte excitation, nous mettons en évidence la saturation de l'absorption excitonique, et montrons que la puissance d'excitation au seuil de saturation ne varie pas sur toute la longueur de la chaîne. Ce résultat indique fortement que la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton rouge est délocalisée sur toute la longueur de la chaîne.

6.1 La chaîne rouge sous excitation non résonnante

6.1.1 Présentation

Dans la section 3.2 du chapitre 2, nous avons montré que nous pouvons enregistrer le profil spatial de la luminescence d'une unique chaîne rouge avec le dispositif d'acquisition que nous utilisons pour les expériences de μ -PL. Dans cette partie, nous étudions la variation de ce profil sous différentes conditions d'excitation non résonnante (NR). Nous rappelons que dans ce cas la chaîne est excitée par la raie à 501.7 nm du laser à Argon ionisé (voir figure 5.10), et que la tache d'excitation laser a une extension d'un micron.

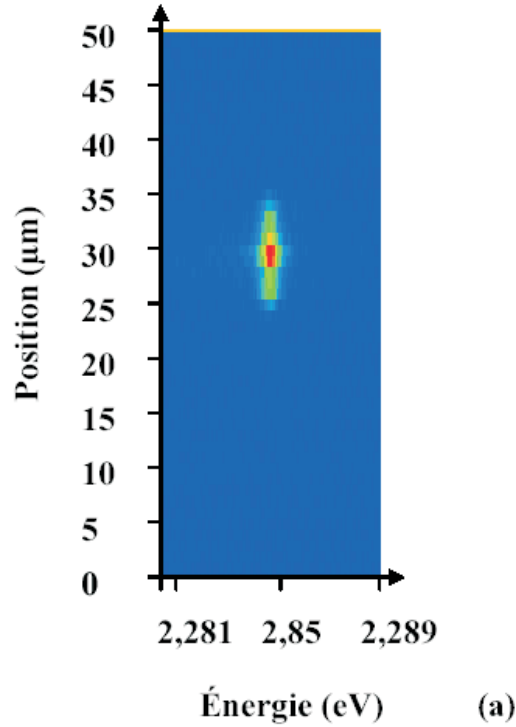


FIG. 6.1 – Image de l’émission zéro-phonon d’une chaîne rouge unique sous excitation non résonnante à 250 W.cm^{-2} . L’axe vertical correspond à la direction parallèle à l’axe de la chaîne, gradué en microns. L’axe horizontal montre l’énergie de l’émission en eV. La tache d’excitation laser est placée à l’altitude $z=32 \mu\text{m}$. Cette image est enregistrée à 10 K.

La figure 6.1 montre l’image de la fluorescence zéro-phonon d’une unique chaîne rouge obtenue pour une puissance d’excitation de 250 W.cm^{-2} à 10 K. Sur cette image, l’axe des ordonnées correspond à la direction parallèle à l’axe de la chaîne et est gradué en microns. L’axe des abscisses montre l’énergie de l’émission en eV. Par ailleurs, le fond bleu est utilisé pour représenter l’absence de signal de luminescence tandis que le rouge correspond au signal le plus intense. Sur cette image, nous remarquons que la luminescence zéro-phonon s’étend entre les positions $z=27 \mu\text{m}$ et $z=33 \mu\text{m}$. Le maximum de l’émission est positionné au voisinage de $z=31 \mu\text{m}$. La tache d’excitation laser est centrée à la position $z=32 \mu\text{m}$. Eclairée sur un micron, une chaîne rouge de poly-3BCMU réémet donc des photons de luminescence depuis une zone beaucoup plus étendue.

La figure 6.2 présente les coupes spectrales de l’émission zéro-phonon présentée par l’image précédente. Ces dernières sont prises aux altitudes $z=27 \mu\text{m}$ et $z=32 \mu\text{m}$. Nous remarquons que ces deux émissions sont clairement identiques. Elles sont toutes deux lorentziennes, centrées en 2.2848 eV, et de largeur à mi hauteur $\Gamma_0=650 \mu\text{eV}$. La forme spectrale de l’émission ne varie donc pas de le long de la chaîne.

6.1.2 Variation du profil spatial d’émission en fonction de la puissance d’excitation

Dans le paragraphe 2 du chapitre 5, nous avons montré que la forme spectrale de la luminescence zéro-phonon émise par la chaîne ne varie pas lorsqu’on augmente la

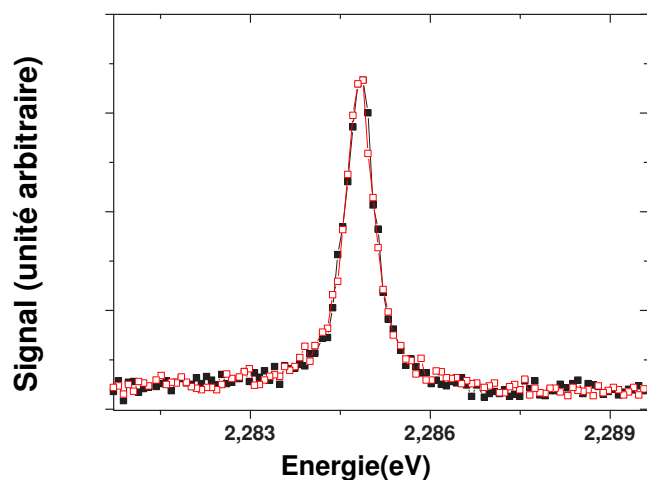


FIG. 6.2 – Coupes spectrales associées à l’image 6.1 prises en $z = 27 \mu\text{m}$ (carrés pleins), et $z = 32 \mu\text{m}$ (carrés ouverts).

puissance d’excitation NR.

La figure 6.3 montre, sous excitation NR, la variation du profil spatial de l’émission zéro-phonon d’une chaîne rouge en fonction de la puissance d’excitation. Notons que ces images sont obtenues à 10 K, que l’émission étudiée est celle de la chaîne présentée par la figure 6.1, et que la tache d’excitation laser est centrée en $z = 32 \mu\text{m}$. Nous remarquons que la forme spatiale de l’émission ne varie pas dans toute la gamme de puissance étudiée. Elle s’étend entre les positions $z = 27 \mu\text{m}$ et $z = 33 \mu\text{m}$, présente un maximum au voisinage de $z = 31 \mu\text{m}$, et est bien reproduite par une gaussienne.

La figure 6.4 présente les coupes spectrales des émissions présentées par les images (a) et (e). Celles-ci sont respectivement obtenues pour des excitations à 250 W.cm^{-2} et $5.5 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$, et sont prises en $z = 30 \mu\text{m}$. Nous remarquons que ces deux émissions sont lorentziennes, respectivement centrées en 2.2848 et 2.28487 eV, et de largeurs à mi hauteur 650 et 750 μeV . Comme nous l’avons montré dans le deuxième paragraphe du chapitre 5, le déplacement de la raie conjugué à son élargissement proviennent de l’échauffement du cristal de 3BCMU à forte puissance d’excitation, dû à l’absorption du rayonnement incident par les chaînes bleues.

Conclusions

Sous excitation non résonnante, le profil spectral et le profil spatial de l’émission d’une chaîne rouge ne dépendent pas de la puissance d’excitation dans toute la gamme de puissance étudiée. Par ailleurs, l’émission de la chaîne provient d’une région beaucoup plus étendue que celle sur laquelle le faisceau incident est focalisé, et la forme spectrale de la fluorescence ne varie pas en fonction de la position de l’émission le long de la chaîne.

6.1.3 Déplacement de l'excitation

Comme nous l'avons présenté dans la section 2.3.3 du chapitre 2, l'objectif de microscope peut être monté sur une platine piézo-électrique pour effectuer un déplacement contrôlé de la tache d'excitation laser. Nous présentons dans cette partie la variation du profil spatial de l'émission d'une chaîne rouge en fonction de la position de l'excitation sur la chaîne. Nous venons de montrer que l'émission rouge est beaucoup plus étendue que la zone éclairée, nous souhaitons ici déterminer si la forme de l'émission de la chaîne dépend de la région de la chaîne excitée.

La figure 6.6 présente la luminescence zéro-phonon d'une chaîne rouge pour trois positions d'excitation. Pour ces mesures, l'émission de la chaîne s'étend entre les positions $z = 55 \mu\text{m}$ et $z = 68 \mu\text{m}$. Le comportement de la chaîne rouge présenté par la figure 6.6 est remarquable. En effet, entre les images (a) et (c), la tache laser est translatée de dix microns le long de la chaîne sans que la forme spatiale de l'émission ne soit changée. Nous notons enfin que la chaîne étudiée dans ces mesures est très longue : elle s'étend sur $15 \mu\text{m}$ environ. Pour cette chaîne, nous étudions maintenant la variation de la forme spectrale de l'émission en fonction de sa position le long de la chaîne.

La figure 6.5 présente les spectres de l'émission de l'image (a) de la figure 6.6 pris aux altitudes $z = 50 \mu\text{m}$ et $z = 65 \mu\text{m}$. Dans les deux cas ces émissions sont lorentziennes, centrées en 2.284 eV et de largeurs à mi hauteur $\Gamma_0 = 600 \mu\text{eV}$. Comme précédemment, nous montrons que la forme spectrale de l'émission zéro-phonon ne varie pas le long de la chaîne, cette fois sur une distance de $15 \mu\text{m}$.

Conclusions

D'après les mesures précédentes, nous concluons que le profil spatial de l'émission de la chaîne rouge ne varie pas lorsqu'on déplace la tache d'excitation laser le long de la chaîne. Pour une émission étendue sur $15 \mu\text{m}$, nous avons aussi montré que la forme spectrale de l'émission ne varie pas non plus le long de la chaîne. Ce comportement est général à toutes les chaînes rouges de poly-3BCMU puisque nous l'avons retrouvé lors de toutes les expériences d'imagerie que nous avons conduites lors de ce travail.

6.1.4 Transport de l'exciton rouge

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté l'émission zéro-phonon de deux chaînes rouges distinctes et respectivement étendues sur 6 et $15 \mu\text{m}$. Cette variation de l'extension de la chaîne dépend très vraisemblablement de la qualité cristalline de l'environnement, le cristal de monomère, fondamentale pour la polymérisation. T. Barisien et L. Legrand ont par ailleurs montré que les longueurs des chaînes rouges étaient distribuées entre 5 et $25 \mu\text{m}$ en conduisant des expériences de diffusion de lumière sur des chaînes en solution [75]. Nous ne sommes donc pas surpris d'observer en $\mu\text{-PL}$ des longueurs d'émission rouge de 6 et $15 \mu\text{m}$. Seulement, pour celles-ci, l'excitation ne s'étend que sur un micron ce qui implique que l'exciton rouge "parcourt" une distance de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ pour que l'extension spatiale de la luminescence soit aussi importante. Nous passons ici en revue les mécanismes possibles pour le transport de l'exciton rouge le long de la chaîne.

Pour un transport diffusif, un parcours de $10 \mu\text{m}$ en 100 ps impose un coefficient de diffusion de $10^8 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur n'ayant pas de sens de physique, nous excluons ce

processus de transport pour rendre compte de l'extension spatiale de la luminescence que nous observons.

Pour un transport balistique, la vitesse est donnée par le rapport entre la distance et le temps de vie effectif [67]. Pour parcourir $10 \mu\text{m}$ en 100 ps, nous déduisons une vitesse balistique, v_b , de 100 km.s^{-1} pour l'exciton ce qui impose une énergie balistique, $E_b = m_x v_b^2/2$, égale à 11 meV. Pour une température de 10 K, les phonons acoustiques ont une énergie moyenne d'un meV. Pour un mécanisme de transport balistique, un processus d'absorption multiphononique est donc indispensable pour que l'exciton rouge ait une énergie cinétique de l'ordre de l'énergie balistique. Ce processus est à la fois lent et peu probable. Par ailleurs, nous avons montré qu'à 10 K l'exciton rouge est thermalisé (voir chapitre 4). Nous excluons donc un mécanisme de transport balistique de l'exciton rouge pour que la luminescence atteigne une extension spatiale de l'ordre de $10 \mu\text{m}$.

Conclusions

Les mécanismes de transport de l'exciton rouge, diffusif ou balistique, ne permettent pas de rendre compte de l'extension spatiale de la luminescence de la chaîne. Dans le paragraphe suivant, nous étudions les images de la luminescence rouge sous excitation résonnante. Nous montrons que l'origine physique de la grande extension spatiale de la luminescence de la chaîne rouge semble être la délocalisation de la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton sur toute la longueur de la chaîne.

6.2 La chaîne rouge sous excitation résonnante

Dans le chapitre 5, nous avons montré, sous excitation résonnante, que le nombre d'excitons créés sur la chaîne rouge sature à forte puissance d'excitation, et que parallèlement la luminescence d'autres chaînes que celle excitée à basse puissance apparaît. Dans ce paragraphe, en étudiant l'image de la luminescence d'une chaîne rouge sous excitation résonnante, nous retrouvons ces caractéristiques et présentons leurs implications.

6.2.1 Profil spatial de la luminescence

La figure 6.7 montre l'image de l'émission D d'une chaîne rouge unique sous excitation résonnante. De haut en bas, les images sont obtenues pour des excitations à 17 W.cm^{-2} , 500 W.cm^{-2} , 4400 et $17\,500 \text{ W.cm}^{-2}$. Le profil spatial de l'émission est donné à droite de chaque image. Sur ce dernier, nous remarquons que la forme spatiale de l'émission ne dépend pas de la puissance d'excitation : Elle s'étend des positions $z = 26$ à $z = 38 \mu\text{m}$, montre un maximum en $z = 34.5 \mu\text{m}$, et sa forme est toujours proche d'une gaussienne. Notons que pour toutes ces mesures la tache d'excitation laser est à la position $z = 27 \mu\text{m}$.

Une autre émission que celle de la luminescence D de la chaîne excitée est visible à 2.104 eV. Celle-ci est étendue sur $4 \mu\text{m}$, centrée en $z = 27 \mu\text{m}$, et nous remarquons que son intensité augmente avec la puissance d'excitation. Nous attribuons ce signal à une émission Raman des chaînes bleues.

Cette émission est plus étendue que la tache d'excitation laser puisqu'une fois focalisé sur la chaîne rouge, le faisceau incident diverge ensuite dans l'échantillon et excite ainsi des chaînes bleues sur une zone dont l'extension dépend de la profondeur de l'échantillon. Avec l'objectif que nous utilisons en $\mu\text{-PL}$, l'ouverture du faisceau est d'environ 30 degrés.

Pour un échantillon de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur, en considérant le faisceau laser focalisé au milieu de l'échantillon sur $1 \mu\text{m}$, sur la surface de l'échantillon, la tache d'excitation a un diamètre d'environ $3 \mu\text{m}$. L'extension spatiale de l'émission Raman des chaînes bleues n'est donc pas surprenante. Enfin, d'après l'énergie de l'émission Raman, nous déduisons que le phonon responsable de celle-ci a une énergie de 180 meV , en accord avec des mesures effectuées sur les chaînes bleues de poly-3BCMUM [18].

Notre étude de la forme spatiale de l'émission d'une chaîne rouge sous excitation résonnante conduit à la même conclusion que celle sous excitation non résonnante, à savoir que le profil spatial de l'émission ne dépend pas de la puissance d'excitation.

6.2.2 Forme spectrale de l'émission sous excitation résonnante

Étudions maintenant la variation du spectre de l'émission d'une chaîne rouge en fonction de la position de l'émission sur la chaîne et de la puissance d'excitation. Analysons pour cela les spectres d'émission des images de la figure 6.7 à z donné.

La figure 6.8 présente les spectres de l'émission D pris pour $z = 27 \mu\text{m}$, (a), et pour $z = 37 \mu\text{m}$, (b), pour une excitation à 17 W.cm^{-2} . A ces deux positions, la forme de raie expérimentale est très bien reproduite par la fonction (4.1), en considérant l'émission d'une chaîne unique centrée en 2.0961 eV à 8 K . Comme nous l'avons montré dans le chapitre 5, à basse puissance d'excitation résonnante, l'émission rouge enregistrée en $\mu\text{-PL}$ est celle d'une chaîne unique, celle sur laquelle le faisceau incident est focalisé, et la forme spectrale de cette émission est la même sur toute la longueur de la chaîne.

La figure 6.9 présente les spectres de l'émission D pris pour $z = 27 \mu\text{m}$, (a), et pour $z = 37 \mu\text{m}$, (b), pour une excitation à $4.4 \cdot 10^3 \text{ W.cm}^{-2}$. A ces deux positions, contrairement à la situation à basse puissance d'excitation, pour reproduire les formes des raies expérimentales, une seconde émission rouge doit être ajoutée à celle de la chaîne excitée à basse puissance. Pour les spectres (a) et (b) de la figure 6.9, cette deuxième émission est centrée en 2.0966 eV , et est 15 fois moins intense que celle de la chaîne sur laquelle le faisceau incident est focalisé. Nous remarquons, comme nous l'avons montré dans le chapitre 5, que la superposition de l'émission de plusieurs chaînes rouges permet de parfaitement reproduire la forme de raie vibronique sous forte excitation résonnante.

A partir de la décomposition précédente, étudions la variation de l'intensité intégrée de la raie d'émission D, de la chaîne excitée à basse puissance, en fonction de la puissance d'excitation et de la position le long de la chaîne. Sur la figure 6.10, nous remarquons que la variation de l'intégrale de la raie d'émission D en fonction de la puissance d'excitation ne dépend pas de la position d'observation. Jusqu'à 10^3 W.cm^{-2} , l'aire de la raie est proportionnelle à la puissance d'excitation, puis commence à saturer.

Dans le chapitre 5, nous avons montré que cette saturation est due à la saturation de l'absorption excitonique, qui provient, à forte puissance d'excitation, de la diminution de la période de l'oscillation de Rabi stimulée qui n'est plus négligeable devant le temps de vie de l'état photocréé. Ce résultat n'est valable que si le recouvrement entre la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton et l'onde incidente n'est pas nul, dans le cas contraire les excitons n'interagissent pas avec les photons.

Dans le cas de la chaîne rouge, en $z = 27 \mu\text{m}$, i.e. dans la zone éclairée, les excitons photocréés interagissent bien sûr avec les photons incidents et l'intensité intégrée de la raie D sature à forte puissance d'excitation. En $z = 37 \mu\text{m}$, la variation de l'intensité intégrée de l'émission D en fonction de la puissance d'excitation est identique à celle en $z = 27 \mu\text{m}$. Nous interprétons ce résultat comme une preuve indirecte de la délocalisation

de la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton sur toute la longueur de la chaîne. Dans ce cas, il est clair que la variation de l'émission D en fonction de la puissance d'excitation ne dépend pas de la position le long de la chaîne ¹.

Origine de l'émission à forte puissance d'excitation d'autres chaînes

Considérons ici que la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton rouge est délocalisée sur toute la longueur de la chaîne. Dans ce cas, nous pouvons déterminer l'origine de l'émission à forte puissance d'excitation d'autres chaînes rouges que celle éclairée par le faisceau incident.

Dans la dernière partie du chapitre 3, nous avons montré, pour un état initial composé de N photons et d'un semiconducteur dans son état fondamental, que la variation du nombre de photons en fonction du temps est une oscillation légèrement atténuée et d'amplitude N si le temps de vie de l'état photocréé n'est pas court devant la période de Rabi stimulée. Ce résultat montre que des photons sont absorbés par le semiconducteur, puis réémis à l'identique, sans qu'en moyenne ce processus ne traduise l'absorption des photons incidents. Dans le cas de la chaîne rouge, les photons sont alors absorbés au niveau de la tache d'excitation, i.e. sur un micron de long, puis réémis, par recombinaison stimulée ou spontanée de l'exciton, dans la même direction depuis toute la longueur de la chaîne. Même si ce processus ne traduit pas l'absorption des photons incidents par la chaîne excitée, il permet d'éclairer dans le cristal d'autres chaînes dans un volume caractéristique beaucoup plus grand que celui associé au faisceau incident. Dans ce cas, ces chaînes sont excitées par des photons d'énergie proche de la résonance de leur absorption, elles absorbent ainsi, si les photons incidents ne sont pas trop nombreux, efficacement les photons réémis par la chaîne sur laquelle le faisceau laser est focalisé. Dans ce modèle, à forte puissance d'excitation, la chaîne excitée réémet les photons incidents sur une longueur caractéristique de $10 \mu\text{m}$ ce qui explique pourquoi nous observons la luminescence d'autres chaînes que celle excitée. La figure 6.11 illustre le processus que nous venons de décrire.

6.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté la forme de l'image de la luminescence d'une chaîne rouge unique et isolée sous excitation non résonnante et sous excitation résonnante.

Sous excitation non résonnante, éclairée sur $1 \mu\text{m}$, une chaîne rouge réémet des photons de luminescence depuis une zone caractéristique étendue sur $10 \mu\text{m}$. Par ailleurs, la forme spectrale de l'émission zéro-phonon ne varie pas en fonction de la position le long de la chaîne, ni en fonction de la puissance ou de la position de l'excitation non résonnante.

Sous excitation résonnante, nous avons montré que l'extension spatiale de la luminescence est identique à celle sous excitation résonnante. A basse puissance d'excitation, la luminescence enregistrée en $\mu\text{-PL}$ est celle de la chaîne excitée par les photons incidents et ne varie pas en fonction de la position le long de la chaîne. A forte excitation, nous

¹Si un mécanisme de transport permet à l'exciton photocréé de parcourir une distance caractéristique de $10 \mu\text{m}$ avant de se recombiner, la variation de l'aire de l'émission D en fonction de la puissance d'excitation est la même sur toute la longueur de la chaîne. En effet, les excitons sont tous créés dans la région de la chaîne excitée par les photons incidents où l'absorption excitonique sature à forte puissance d'excitation.

avons mis en évidence la superposition de la luminescence d'autres chaînes rouges sur celle de la chaîne excitée, uniquement dans la région de l'espace où cette dernière s'étend. Enfin, nous avons montré que la variation de l'intensité intégrée de la raie d'émission D en fonction de la puissance d'excitation ne dépend pas de la position d'observation le long de la chaîne.

Dans ce chapitre, les différents mécanismes de transport de l'exciton rouge sont passés en revue. D'après l'extension spatiale de l'émission d'une chaîne rouge, les modes de transport diffusif et balistique semblent peu probables pour rendre compte de la longueur de l'émission. La délocalisation spatiale de la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton est par contre séduisante. Elle permet en effet de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus sous excitation résonnante, et sous excitation non résonnante. Ce résultat, à la fois original et spectaculaire, ne pourra être montré indiscutablement qu'en testant la cohérence spatiale de l'émission rouge. Nous développons actuellement un dispositif expérimental permettant de faire interférer la luminescence émise en deux points de la chaîne distants de plusieurs microns. Ce dernier est basé sur la méthode des trous d'Young.

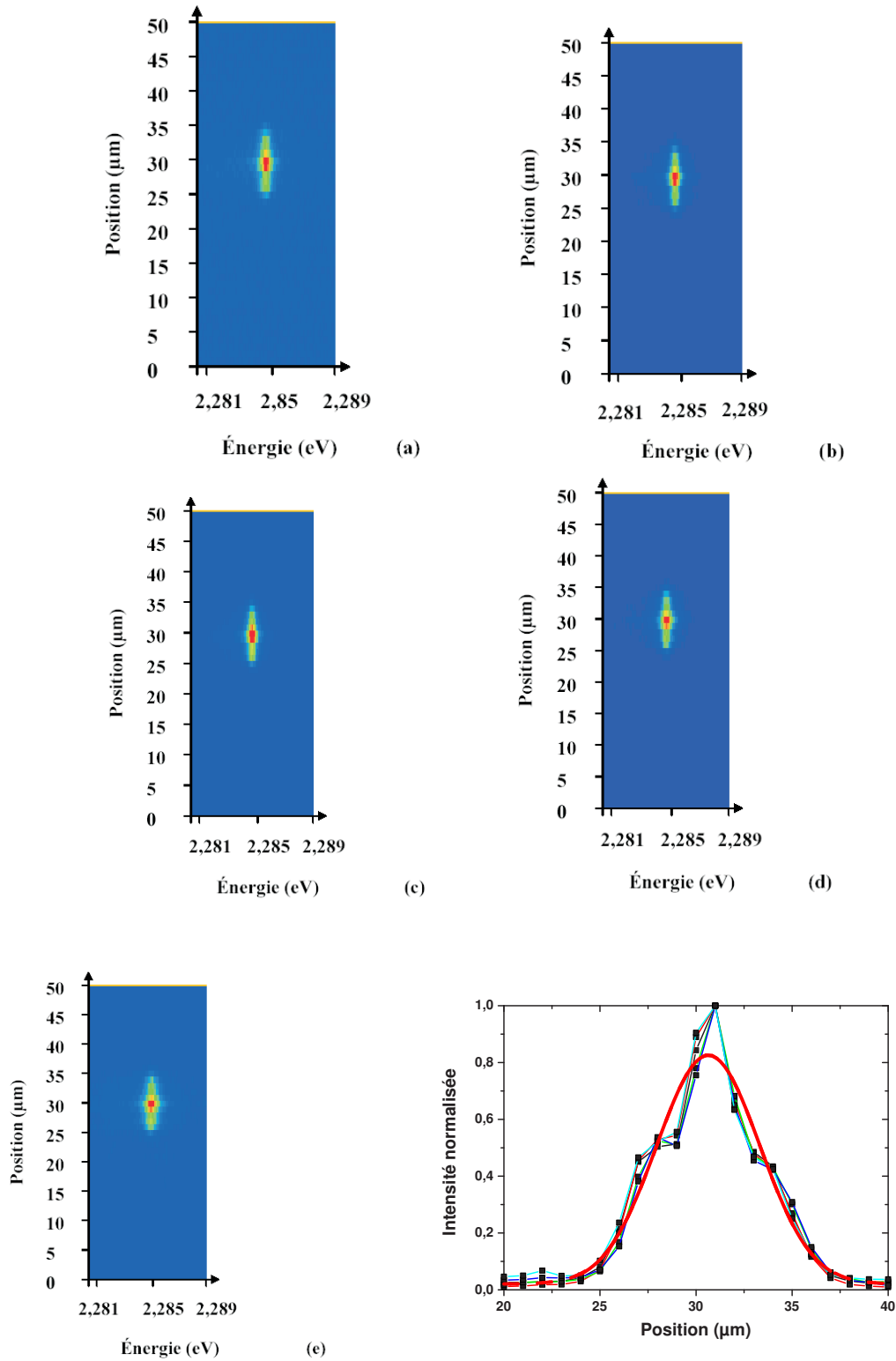


FIG. 6.3 – Image de l'émission zéro-phonon d'une chaîne rouge sous excitation NR à : 250 W.cm^{-2} (a), 1500 W.cm^{-2} (b), $3 \cdot 10^3 \text{ W.cm}^{-2}$ (c), $1.2 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$ (d), $5.5 \cdot 10^4 \text{ W.cm}^{-2}$ (e). Le dernier graphique montre le profil spatial de toutes les émissions et le fit gaussien associé. Toutes ces images sont enregistrées à 10 K, la tache d'excitation laser est centrée à la position $z = 32 \mu\text{m}$

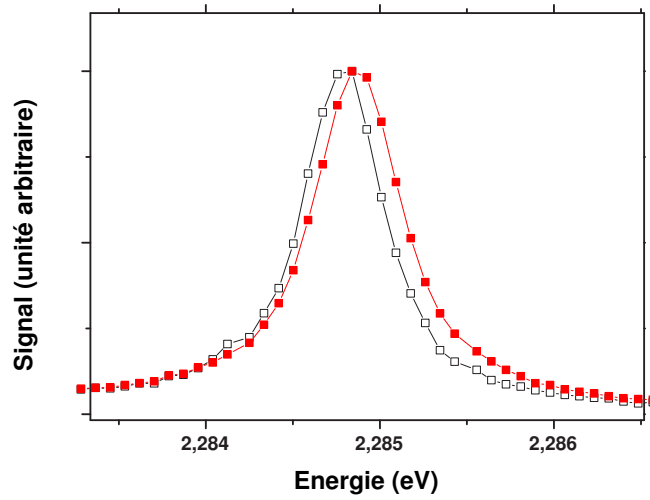


FIG. 6.4 – Coupes spectrales des émission des images (a) (carrés ouverts), et (e) (carrés pleins) de la figure 6.3 prises en $z=30\ \mu\text{m}$. Ces deux émissions sont lorentziennes, respectivement centrées en 2.2848 et 2.28487 eV et de largeurs à mi hauteur 650 et 750 μeV .

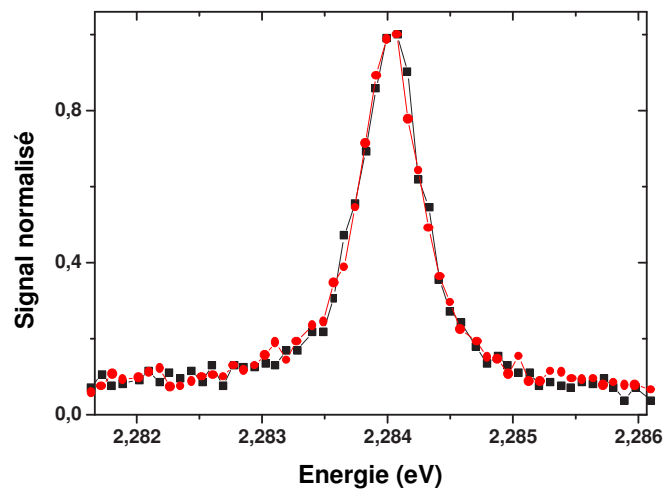


FIG. 6.5 – Coupes spectrales des émission de l'image (a) pour $z=50\ \mu\text{m}$ (cercles ouverts), et $z=65\ \mu\text{m}$ (carrés pleins). Ces deux émissions sont lorentziennes, centrées en 2.284 eV et de largeurs à mi hauteur $\Gamma_0=600\ \mu\text{eV}$.

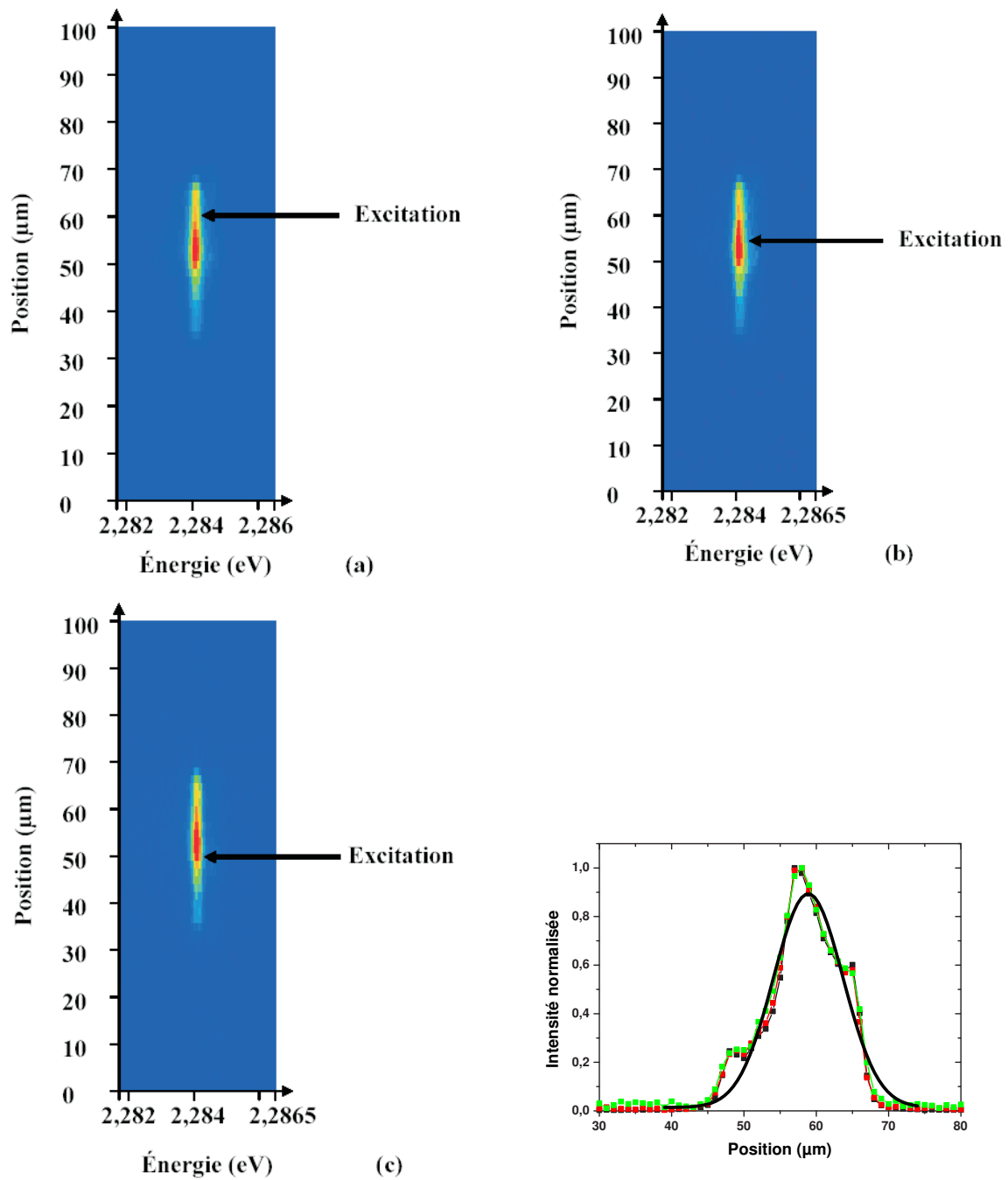


FIG. 6.6 – Image de l'émission zéro-phonon d'une chaîne rouge sous excitation NR à 1000 W.cm^{-2} pour différentes positions d'excitation : (a) la tache laser est centrée en $z=60 \mu\text{m}$, (b) la tache laser est centrée en $z=55 \mu\text{m}$ à 10 K , (c) la tache laser est centrée en $z=50 \mu\text{m}$. Le dernier graphique montre le profil spatial de l'émission des trois images et un fit gaussien.

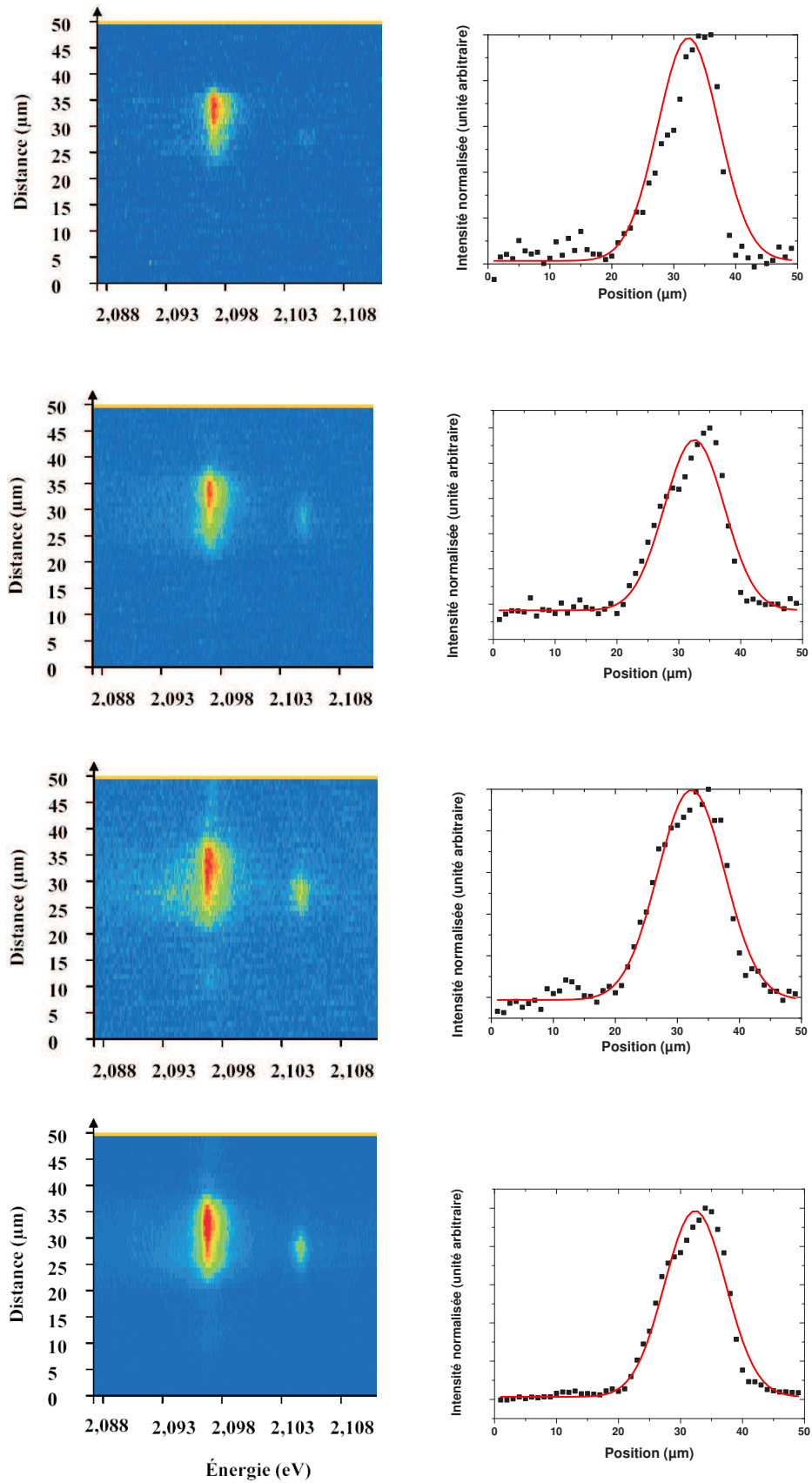


FIG. 6.7 – Partie gauche : Image de la luminescence d’une chaîne rouge sous excitation résonnante à 17 W.cm^{-2} , 500 W.cm^{-2} , 4400 et $17\,500 \text{ W.cm}^{-2}$ de haut en bas. Partie droite : Profil spatial de l’émission et son fit gaussien, associé à chaque image. Dans toutes ces expériences la tache laser est à la position $z = 27 \mu\text{m}$.

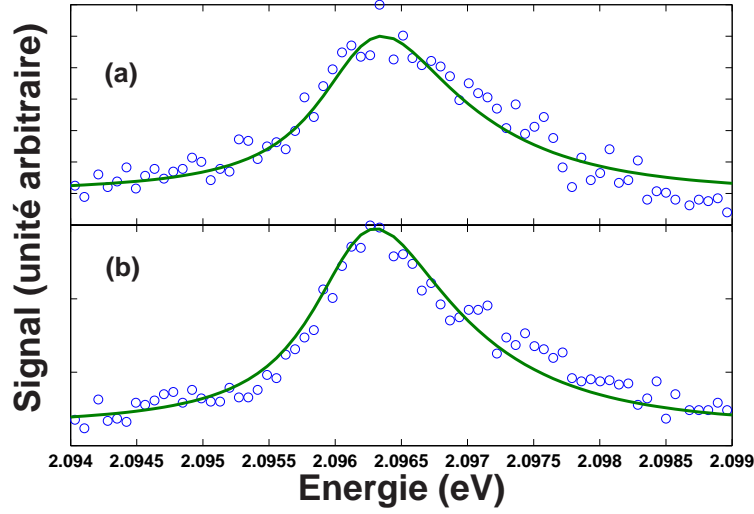


FIG. 6.8 – Cercles ouverts : spectres d’émission D de la chaîne présentée par la figure 6.7, pour $z= 27 \mu\text{m}$, (a), et pour $z= 37 \mu\text{m}$, (b), sous excitation résonnante à 17 W.cm^{-2} . Ligne continue : formes de raie donnée par (4.1) pour l’émission d’une chaîne unique, centrée en 2.0961 eV , à 8 K .

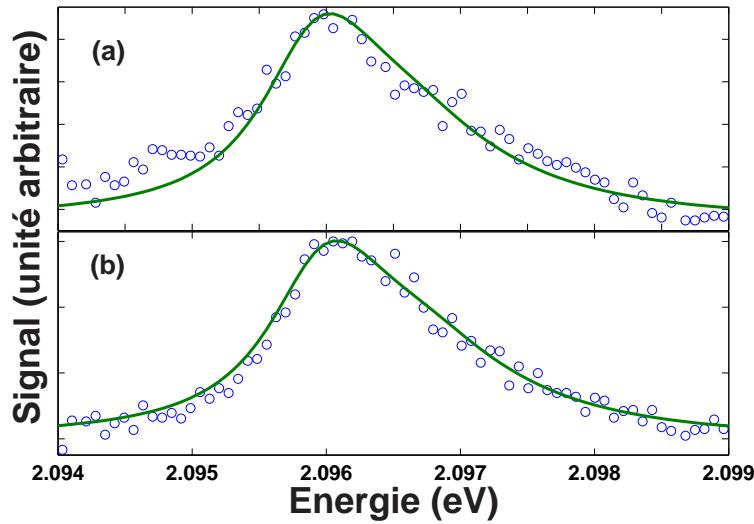


FIG. 6.9 – Cercles ouverts : spectres d’émission D de la chaîne présentée par la figure 6.7, pour $z= 27 \mu\text{m}$, (a), et pour $z= 37 \mu\text{m}$, (b), sous excitation résonnante à 4400 W.cm^{-2} . Ligne continue : formes de raie donnée par (4.1) pour l’émission de deux chaînes, la première centrée en 2.0961 eV , et la deuxième centrée en 2.0966 eV à 8 K .

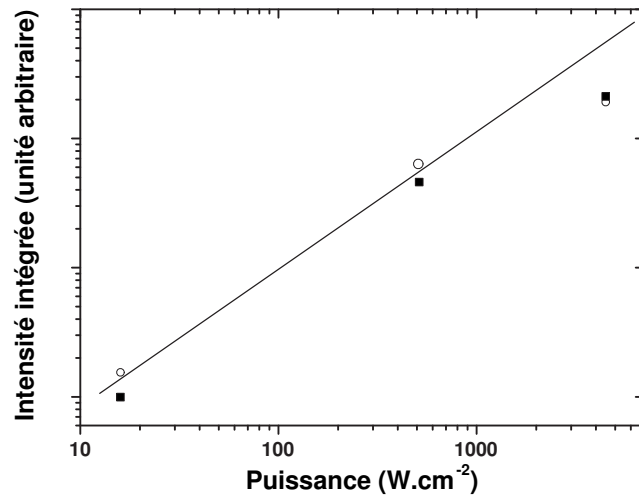


FIG. 6.10 – Variation de l'intensité intégrée de la raie D pour $z=27\ \mu\text{m}$, (cercles ouverts), et pour $z=37\ \mu\text{m}$, (carrés fermés), en fonction de la puissance d'excitation résonnante. La ligne continue représente une pente unité.

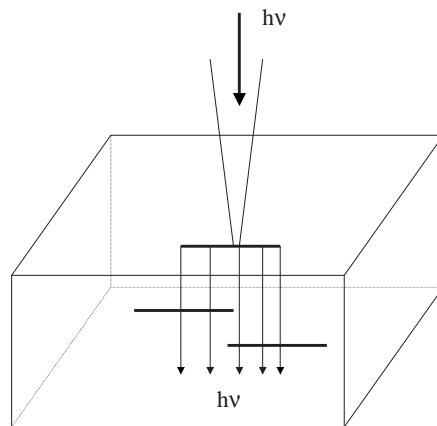


FIG. 6.11 – Représentation, sous forte excitation résonnante, de l'absorption des photons incidents par une chaîne rouge, puis de leur réémission, à l'identique, sur toute la longueur de la chaîne. Comme le montrent les spectres de la figure 6.9, ces photons sont réabsorbés par d'autres chaînes rouges dont l'émission vibronique D est enregistrée en $\mu\text{-PL}$.

Conclusion

Jusqu'à présent, dans les polymères conjugués, l'absorption des photons incidents était généralement interprétée en termes de création d'excitons décrits par des niveaux discrets. Sur un système modèle d'étude des propriétés des polymères conjugués, la phase rouge du poly-3BCMU, la conjugaison de la micro-photoluminescence et de sa technique d'imagerie nous a permis d'étudier une chaîne unique et isolée de poly-diacétylène dans sa matrice cristalline.

A partir du spectre de micro-photoluminescence d'une chaîne rouge unique, nous avons montré que les états permis pour le centre de masse de l'exciton doivent être considérés comme distribués continûment dans l'espace réciproque, formant une bande de densité d'états parfaitement unidimensionnelle. Nous avons aussi montré que l'interaction entre l'exciton et les phonons tridimensionnels du cristal de monomère entourant la chaîne est très efficace, cette dernière assure en effet la thermalisation de l'exciton dans sa bande et gouverne aussi la largeur d'émission homogène dans la gamme de températures que nous avons étudiée.

En tenant compte du désaccord entre les constantes diélectriques de la chaîne et du cristal de monomère, en partant du modèle d'exciton de Wannier quasi-unidimensionnel et de la conformation spatiale des chaînes de poly-3BCMU, nous avons calculé l'énergie de liaison et le rayon de Bohr de l'exciton des chaînes de poly-3BCMU. Nous avons montré que les paramètres pour l'état fondamental de l'exciton déduits du calcul sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés expérimentalement, i.e., que le confinement peut rendre compte de la grande énergie de liaison de l'exciton.

Au vu des résultats précédents, nous concluons que les chaînes rouges de poly-3BCMU constituent un système modèle d'étude des propriétés électroniques des excitons quasi-unidimensionnels.

Nous avons ensuite présenté l'étude plus complexe du régime des fortes excitations d'une chaîne rouge de poly-3BCMU. Lorsque la densité de porteurs photocréés sur la chaîne croît, l'état du système devrait passer du gaz dilué d'excitons vers celui d'un plasma électron-trou à une dimension. Sous excitation résonnante, i.e., lorsque la section efficace d'absorption optique de la chaîne est la plus grande, nous avons pourtant montré que le nombre d'excitons photocréés sur la chaîne sature en fonction de la puissance d'excitation, et que la densité d'excitons photocréés est telle que ces derniers peuvent être considérés comme un gaz de bosons sans interactions. En comparant les résultats expérimentaux obtenus sous excitations résonnante et non résonnante, nous avons montré que l'interaction entre l'exciton rouge et les photons incidents est responsable de la saturation. Nous avons alors relié cette observation aux résultats de l'étude de l'interaction exciton-photon que nous avons calculée. En effet, sous excitation résonnante, en négligeant le caractère composite de l'exciton, l'absorption des photons incidents est donnée par la Règle d'or de Fermi si et seulement si le temps de vie de l'état photocréé est court devant la période de l'oscillation de Rabi. Nous avons alors conclu que la variation sous linéaire du nombre

d'excitons photocréés sur la chaîne en fonction de la puissance d'excitation résonnante correspond au régime où le temps de vie de l'état $\mathbf{k}=0$ de la bande d'excitons n'est plus négligeable devant la période de l'oscillation de Rabi. Nous avons ainsi mis en évidence la saturation de l'absorption excitonique d'une chaîne rouge unique et isolée, sous excitation résonnante, dans un régime où les excitons photocréés sont encore un gaz de bosons sans interactions.

Nous avons enfin présenté la forme spatiale de la fluorescence d'une chaîne rouge unique. Premièrement, nous avons montré que la recombinaison de l'exciton rouge a lieu sur toute la longueur de la chaîne, i.e., que des photons de luminescence sont émis depuis une zone étendue sur $10\ \mu\text{m}$ environ. Nos études montrent par ailleurs que la forme de la fluorescence est indépendante de la puissance d'excitation, de la position de l'excitation le long de la chaîne, et que la forme spectrale de l'émission est invariante sur toute la longueur de la chaîne. Pour rendre compte de l'importante extension spatiale de la fluorescence rouge, nous avons étudié les différents mécanismes de transport de l'exciton. Ces derniers ne pouvant permettre un transport de l'exciton sur une distance caractéristique de $10\ \mu\text{m}$ pendant sa durée de vie, nous avons conclu que la délocalisation de la fonction d'onde du centre de masse de l'exciton rouge sur toute la longueur de la chaîne était la plus vraisemblable. Ce résultat à la fois original et spectaculaire nécessite maintenant de nouvelles expériences afin d'être confirmé.

Très récemment, la condensation de Bose-Einstein d'atomes dans un puits de potentiel quasi-1D a été montrée [76]. Ainsi, à très basse température, i.e., dans un régime où l'on minimise l'interaction entre l'exciton rouge et les phonons LA du cristal de monomère, la condensation d'excitons quasi-1D confinés sur une chaîne rouge de poly-3BCMU pourrait être mise en évidence. Par ailleurs, la mise en place de contacts électriques sur une chaîne rouge ouvrirait de très larges perspectives. En effet, les systèmes d'électrons en interaction à une dimension obéissent à la statistique de Luttinger qui prévoit une discontinuité dans la distribution des porteurs à température nulle [77]. Cette prédiction théorique est actuellement débattue autour des résultats obtenus dans les nano-tubes de carbone, et le confinement de porteurs sur une unique chaîne rouge pourrait apporter de nouveaux éléments dans cette thématique de recherche.

Bibliographie

- [1] M. Schott, "Organic conductors fundamentals and applications", Ed. J-P. Farges, Marcel Dekker, 539 (1994)
- [2] S. Spagnoli, Thèse de l'Université de Paris VII
- [3] A. Horvath, Thèse de l'Université de Marburg
- [4] B. Kraabel, M. Joffre, C. Lapersonne-Meyer and M. Schott, *Phys. Rev. B.* **58**, 15777 (1998); B. Braabel, D. Hulin, C. Aslangul, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott, *Chem. Phys.* **277**, 83 (1998)
- [5] E. I. Rashba, *Excitons-selected chapters*, édité par E. I. Rashba et M. D. Sturge (North Holland, Amsterdam, 1987), p 273
- [6] G.M.J Schmidt, "Solid state Photochemistry", Verlag Chemie, Weinheim (1976)
- [7] R.H. Baughman, "Contemporary Topics in Polymer Science", E.M. Pierce and J.R. Schaergen Ed., Plenum Press, New York, **2**, p 15, (1979)
- [8] R.H. Baughman, *J. Pol. Sci.* **12**, 1511 (1974)
- [9] D. Bloor, "Polydiacetylenes", D. Bloor and R.R. Chance Ed., *NOAT ASI serie E* **102**, 1 (1985)
- [10] A. Prock, M.L. Stand and R.R. Chance, *J. Chem. Phys.* **76**, 5834 (1982)
- [11] A. Horvath, G. Weiser, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott, and S. Spagnoli *Phys. Rev. B.* **53**, 13507 (1996)
- [12] L. Sebastian, G. Weiser, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1156 (1981)
- [13] M. R. Philpott *Chem. Phys. Lett.* **50**, 18 (1977)
- [14] David E. Aspnes, *Phys. Rev.* **153**, 972 (1967)
- [15] V. Enkelman, *Adv. Poly. Sci.* **63**, 91 (1984)
- [16] S. Suhai, *Phys. Rev. B.* **29**, 4570 (1984)
- [17] R. Lécuyer, thèse de l'Université Paris VI (2000)
- [18] R. Lécuyer, J. Berréhar, C. Lapersonne-Meyer, and M. Schott, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4068 (1998)
- [19] S. Haacke, J. Berréhar, C. Lapersonne-Meyer and M. Schott, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 363 (1999)
- [20] R. Lécuyer, J. Berréhar, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott, and J.-D. Ganière, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 255 (1999)
- [21] A. Kobayashi, H. Kobayashi, Y. Tokura, T. Kanetake and T. Koda, *J. Chem. Phys.* **87**, 4962 (1987)
- [22] R. Lécuyer, J. Berréhar, J.-D. Ganière, C. Lapersonne-Meyer, P. Lavallard, and M. Schott, *Phys. Rev. B.* **66**, 125205 (2002)

- [23] M. Schott, G. Wegner, Non Linear Opt. Prop. of Org. and Mol. Cryst., *Academic Press, Orlando* **2**, 1 (1987)
- [24] T. Guillet, J. Berréhar, R. Grousson, J. Kovensky, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott and V. Voliotis, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 087401 (2001)
- [25] T. Guillet, thèse de l'Université de Paris VI (2002)
- [26] M. Yoshizawa, Y. Hattori et T. Kobayashi, *Phys. Rev. B.* **47**, 3882 (1993)
- [27] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **37**, 17 et 1276 (1931)
- [28] R. E. Peierls, *Ann. Physik* **13**, 905 (1932)
- [29] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937)
- [30] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Les Editions de la Physique (1988)
- [31] O. Betbeder-Matibet, M. Combescot, *Eur. Phys. Jour. B.* **27**, 505 (2002)
- [32] J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **112**, 1555 (1958)
- [33] Voir [31] pour la transformation de $B_{\nu_i, \mathbf{Q}_i, s_i, m_i}^+$ en $B_{\nu_i, \mathbf{Q}_i, J_i, M_i}^+$
- [34] A. Ivanov, H. Haug, L. Keldysh, *Phys. Report* **296**, 237 (1998)
- [35] M. Combescot, O. Betbeder-Matibet, *Europhys. Lett.* **58**, 87 (2002)
- [36] L. D. Landau, E. M. Lifchitz, *Quantum Mechanics*, Chap. 36 (Addison-Wesley, New-York, 1975)
- [37] M. Combescot, T. Guillet, *Eur. Phys. Jour. B.* **34**, 9 (2003)
- [38] J-W. van der Horst, P. A. Bobbert, P. H. L. de Jong, M. A. J. Michels, G. Brocks, P. J. Kelly *Phys. Rev. B.* **61**, 15817 (2000)
- [39] G. Leising *Phys. Rev. B.* **38**, 10313 (1988)
- [40] E. Durand *Electrostatique : Méthodes de calcul diélectriques tome II et III*, Edition Masson (1966)
- [41] O. Betbeder-Matibet, M. Combescot, *Solid. Stat. Comm.* **94**, 221 (1994)
- [42] Francois Dubin, Michel Schott, en cours de rédaction
- [43] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Ed. CNRS (1988)
- [44] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London*, **A114**, 243 (1927) (voir eq. 32)
- [45] E. Fermi, *Nuclear Physics*, Univ. of Chicago Press, p141-142 et 214 (1950)
- [46] G. Grynberg, A. Aspect, C. Fabre, *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*, Ed. Ellipses (1997)
- [47] Francois Dubin, Monique Combescot, Bernard Roulet, en cours de rédaction
- [48] F. Dubin, J. Berréhar, R. Grousson, T. Guillet, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott and V. Voliotis, *Phys. Rev. B.* **66**, 113202 (2002)
- [49] F. Rossi, E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3642 (1996), F. Rossi, E. Molinari, *Phys. Rev. B.* **53**, 16462 (1996)
- [50] P. K. Batsu, P. Ray, *Phys. Rev. B* **45**, 1907 (1992)
- [51] I.-K. Oh, Jai Singh, *Journal of Luminescence* **85**, 233 (2000)
- [52] V.M Agranovitch and O.A Dubovskii, *JETP Letters* **3**, 223 (1966)

- [53] W. Rehwald, A. Vonlanthen, and W. Meyer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **75**, 219 (1983)
- [54] R. J. Leyrer, G. Wegner, W. Wetzling, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 697 (1978)
- [55] A. Vierheilig, T. Chen, P. Waltner, W. Kiefer, A. Materny, and A.H. Zewail, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5408 (2001)
- [56] T. Chen, A. Vierheilig, W. Kiefer, and A. Materny, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 349 (1999)
- [57] D.S. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3393 (1992)
- [58] J. Bellessa, V. Voliotis, R. Grousson, X.L Wang, M. Ogura and H. Matsukata *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2481 (1997); D.Y. Oberli, M-A. Dupertuis, F. Reinhardt, and E. Kapon *Phys. Rev. B.* **59**, 2910 (1999)
- [59] Y. Arakawa and A. Yariv, *IEEE J. Quantum Electron.* **22**, 1887 (1986)
- [60] W. Wegscheider, L. N. Pfeiffer, M. M. Dignam, A. Pinczuk, K. W. West, S. L. McCall and R. Hull, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4071 (1993)
- [61] L. Sirigu, H. Weman, K. F. Karlsson, D. Y. Oberli, A. Rudra, E. Kapon, *Physica E.* **13**, 881 (2002)
- [62] T. G. Kim, X-L. Wang, R. Kaji, M. Ogura *Physica E.* **7**, 508 (2000)
- [63] S. Watanabe, S. Koshihara, M. Yoshita, H. Sakaki, M. Baba and H. Akiyama, *App. Phys. Lett.* **73**, 511 (1998)
- [64] M. Yan, L. Rothberg, B. R. Hsieh, R. R. Alfano, *Phys. Rev. B.* **49**, 9419 (1994)
- [65] F. Hide, M.A. Diaz-Garcia, B.J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **30**, 430 (1997)
- [66] W. Braun, M. Bayer, A. Forchel, O. M. Schmitt, L. Banyai, H. Haug, and A. I. Filin, *Phys. Rev. B.* **57**, 12364 (1998)
- [67] E. Rosencher, B. Vinter, *Optoélectronique, Ed. Masson* (1998)
- [68] D.W. Wang, A.J. Millis, S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4570 (2000); *Phys. Rev. B.* **64**, 193307 (2001)
- [69] S. Pau, G. Björk, J. Jacobson, H. Cao, Y. Yamamoto, *Phys. Rev. B.* **51**, 7090 (1995)
- [70] A. Einstein, *Z. Physik* **18**, 121 (1917)
- [71] W. Braun, M. Bayer, A. Forchel, O. M. Schmitt, L. Banyai, H. Haug, A. I. Filin, *Phys. Rev. B.* **57**, 12364 (1998)
- [72] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique Statistique, Ed. Hermann* (1995)
- [73] R. Ferreira, communication privée.
- [74] F. Dubin, J. Berréhar, R. Grousson, M. Schott and V. Voliotis, en cours de rédaction
- [75] T. Barisien, J. Berréhar, L. Legrand, M. Schott, en cours de rédaction
- [76] S. Richard, F. Gerbier, J. H. Thywissen, M. Hugbart, P. Bouyer, A. Aspect *Phys. Rev. Lett.* **91**, 10405 (2003); F. Gerbier, J. H. Thywissen, S. Richard, M. Hugbart, P. Bouyer, A. Aspect *Phys. Rev. A.* **67**, 51602 (2003)
- [77] J. M. Luttinger, *J. Math. Phys.* **4**, 1154 (1963)

Abstract

We have studied the excitonic luminescence of a single isolated poly-diacetylene chain, the red phase of poly-3BCMU, in its monomer matrix, by micro-photoluminescence.

From the micro-photoluminescence emission lineshapes, we have first shown that, in the reciprocal lattice, the center of mass of the red exciton has to be described by a band which density of states is the one of a perfect one dimensional system. Then, we have shown that the interaction between the red exciton and the longitudinal acoustic phonons of the monomer crystal surrounding the chain ensures the thermodynamic equilibrium between the exciton and the lattice, and also governs the homogenous emission linewidth. Furthermore, starting with a quasi-1D Wannier exciton and considering the dielectric mismatch between the chain and its outside medium, we have shown that the confinement can explain the large binding energy of the red exciton.

Consequently, poly-3BCMU red chains are not only a model system for the study of conjugated polymers, but also a model system in order to study the electronic properties quasi-1D Wannier excitons.

We have also studied the exciton-photon interaction. Under resonant excitation, the red chain excitonic absorption is shown to saturate at high excitation power, in a regime for which the photocreated excitons are non interacting bosons. Comparing this experimental observation with the results of the calculation of the interaction between photons and excitons dressed by relaxation, we have conclude that the number of photocreated excitons tend to saturate with the excitation power when their lifetime is comparable to the period of the Rabi oscillation.

Finally, we have presented the spatial emitting profile of a single isolated poly-3BCMU red chain. We have shown that the red exciton recombines over all the chain, i.e., over a characteristic length of $10 \mu\text{m}$. Our studies show that the spatial emitting profile of a single red chain depend neither on the excitation power, nor on the position of the excitation along the chain. According to the presented images of the red chain luminescence, it seems likely that the red exciton wavefunction is delocalized over all the chain.

Keywords :

- Micro-photoluminescence
- Poly-diacetylene
- Quasi one-dimensional exciton
- Fermi Golden rule

Résumé

Nous avons analysé la luminescence excitonique d'une chaîne unique et isolée d'un poly-diacétylène en matrice cristalline, la phase rouge du poly-3BCMU, par microphotoluminescence.

A partir des formes de raie de micro-photoluminescence, nous avons montré que les états permis pour le centre de masse de l'exciton rouge forment une bande dans l'espace réciproque, de densité d'états parfaitement unidimensionnelle. Nous avons aussi montré que l'interaction entre l'exciton et les phonons longitudinaux acoustiques du cristal de monomère entourant la chaîne assure la mise à l'équilibre thermodynamique de l'exciton avec le réseau, et gouverne aussi la largeur de raie d'émission homogène. Par ailleurs, partant du modèle d'exciton de Wannier quasi-1D, en tenant compte du désaccord entre les constantes diélectriques de la chaîne et du cristal de monomère, nous avons montré que le confinement peut rendre compte de la grande énergie de liaison de l'exciton.

En conséquence, les chaînes rouges de poly-3BCMU sont non seulement un système modèle d'étude des polymères conjugués, mais aussi un système modèle d'étude des propriétés électroniques des excitons de Wannier quasi-1D.

Nous avons aussi étudié l'interaction entre l'exciton et les photons. Sous excitation résonnante, nous avons mis en évidence la saturation de l'absorption excitonique rouge dans un régime où les excitons photocréés forment un gaz de bosons sans interaction. En reliant les résultats expérimentaux à ceux du calcul de l'interaction entre photons et excitons habillés par la relaxation, nous avons conclu que le nombre d'excitons créés sur la chaîne varie linéairement avec la puissance d'excitation résonnante lorsque leur temps de vie devient comparable à la période de l'oscillation de Rabi.

Nous avons enfin présenté la forme spatiale de la fluorescence d'une chaîne rouge. Nos études montrent que la recombinaison de l'exciton a lieu sur toute la longueur de la chaîne, i.e., sur une longueur caractéristique de $10 \mu\text{m}$. Par ailleurs, la forme de la fluorescence ne dépend pas de la puissance d'excitation, ni de la position de l'excitation le long de la chaîne. Nous avons aussi montré que la forme spectrale de l'émission rouge est constante sur toute la longueur de la chaîne. D'après l'ensemble des résultats que nous avons présenté, il paraît très vraisemblable que le centre de masse de l'exciton rouge soit délocalisé sur toute la longueur de la chaîne.

Mots clés :

- Micro-photoluminescence
- Poly-diacétylène
- Exciton quasi-unidimensionnel
- Règle d'or de Fermi