



HAL
open science

Spectroscopie cohérente des excitons dans des nanostructures semi-conductrices innovantes

Valentin Delmonte

► **To cite this version:**

Valentin Delmonte. Spectroscopie cohérente des excitons dans des nanostructures semi-conductrices innovantes. Autre [cond-mat.other]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY015 . tel-01875716

HAL Id: tel-01875716

<https://theses.hal.science/tel-01875716>

Submitted on 17 Sep 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Valentin DELMONTE

Thèse dirigée par **Jacek KASPRZAK**, Chargé de recherche,
Institut Néel, CNRS,

préparée au sein du **Laboratoire de l'Institut Néel, CNRS**
dans **l'École Doctorale de Physique**

Spectroscopie cohérente des excitons dans des nanostructures semi-conductrices innovantes

Thèse soutenue publiquement le **12 juin 2018**,
devant le jury composé de :

Pr. Patricia SEGONDS

Professeure à l'Université Grenoble Alpes, Présidente du jury

Dr. Bernhard URBASZEK

Directeur de recherche à INSA Toulouse, Rapporteur

Pr Guillaume CASSABOIS

Professeur à l'Université de Montpellier, Rapporteur

Dr. Marek POTEMSKI

Directeur de recherche à LNCMI, Membre

Dr. Jacek KASPRZAK

Chargé de recherche à l'Institut Néel, Directeur de thèse



Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Jacek KASPRZAK pour m'avoir fait confiance et donné la possibilité de faire cette thèse dans le cadre du projet ERC PICSEN. Il a été aussi un soutien indispensable tout au long de ces presque 4 années de thèse et sans son aide ce manuscrit n'aurait pas la même tête. Tomek, je tiens aussi à dire que les manip ont été un plaisir à faire dans ta compagnie. Merci à Quentin pour son aide à prendre en main l'expérience de FWM qu'il a mis en place. Merci à Mathieu pour les nombreuses discussions que l'on a eu autour d'un café, quand tu a fini ta thèse cela m'a manqué. Merci aussi à tous les doctorantEs de l'équipe NPSC que j'ai eu la chance de croiser : Cyril, Julian, Juliette, Bogdan, Kimon, Alberto, Thibault. Enfin toute l'équipe NPSC qui m'a grandement soutenu : Dang, Gilles, Maxime, Cyril, Thomas, Lucien, David, etc...

Je me dois de dire un mot à propos des secrétaires qui ont passé beaucoup de temps à m'aider et me sortir du pétrin. Notamment Nathalie que je remercie particulièrement, mais aussi les 2 Florence, Caroline, Muriel, Angélique et Sabine. Merci pour le temps que vous passez à vous occuper de nous, ce n'est pas perdu.

Au sein du laboratoire, tellement de gens sont tellement à remercier pour l'ambiance et les discussions qu'ils ont apporté : Marine, Yann, Ketty, Alex, Karim, Sylvain, Alexis, Clément (Gogo), Béatrix et tous ceux que je n'ai pas la place de mettre dans cette liste. Car vous avez réussi à faire de Néel pas seulement un lieu de travail mais aussi un lieu de vie et de récréation. Notamment grâce au travail que vous avez fait autour des séminaires non-permanent, des barbecues. Je garderais un bon souvenir du labo grâce à vous.

Bien évidemment, je tiens à remercier la "Grenoble Delegation" pour les nombreux moments de fêtes et de discussions. Lolie, Ulysse, Faustine, vous m'avez beaucoup aidé à tenir durant les 2 premières années. Mais je n'oublie pas Alice qui nous a abandonné pour partir faire sa thèse en Angleterre. Je ne terminerais pas cette partie sans dire un mot à tous les autres camarades : Charlotte, Thibaut, Alice, Marianne,

Jean-Paul, François, Étienne, Milan, Aurélien, Maxime , Kathalyne et touTEs celles et ceux que j'ai oublié.

Je ne peux pas faire des remerciements complets sans citer les amiEs que j'ai suivi durant les années de fac et sans qui je n'aurait pas pris autant de plaisir à trainer sur la campus et avancer dans les études aurait été autrement plus difficile. Clairement merci à Anaël, Killian, Marine (encore!), Clémence, Vivian, Jérémie, Marion, Gaël, Séverin. Cette thèse c'est quand même grâce à vous.

Désolé à toutes et tous de ne pas être plus prolix dans mes remerciements, mais c'est comme ça que je ne raconte pas de conneries! Encore merci à vous tous. Sincèrement.

2.2	Mesures du FWM sur micro-cavité planaire contenant des défauts photoniques naturels	38
2.2.1	Imagerie FWM versus Atomic Force Microscopy	38
2.2.2	Dépendance en intensité du FWM dans un système à deux niveaux	39
2.2.3	Dépendance en intensité du FWM dans un système à trois niveaux	41
2.2.4	Mesure de l'écho de photon et cohérence à 2-photons	43
3	Utilisation des guides d'onde pour le contrôle cohérent des Boîtes Quantiques Uniques	49
3.1	De l'excitation locale à l'excitation à distance	50
3.2	Présentation des trompettes photoniques	51
3.3	Mesure des dynamiques de cohérence et de population dans les trompettes	52
3.4	Propagation du signal des BQs dans un guide d'onde unidimensionnel	55
3.4.1	Présentation de l'échantillon de guide d'onde unidimensionnel	55
3.4.2	Imagerie 1D des guides d'onde unidimensionnel	56
3.4.3	Mesure de la propagation du signal émis par les boîtes quantiques	58
3.4.4	Mesure du signal de FWM d'une boîte quantique dans un guide unidimensionnel	59
4	Cohérence des excitons dans les monocouches de MoSe₂ et WSe₂	61
4.1	Présentation des échantillons	62
4.2	Réponse non-linéaire géante et cartographie hyperspectrale	65
4.3	La dynamique de cohérence et de population	67
4.4	Influence de l'environnement sur la décohérence : température et désordre spatial	71
4.5	Mesure de diffusion des excitons avec mélange à 4 ondes résolue spatialement	72
4.6	Mesure de la dynamique inter- et intra-vallée avec mélange à 4 ondes résolu en polarisation	72
4.7	Imagerie hyperspectrale de la monocouche suspendue de MoSe ₂	73
4.8	Conclusion	74
	Conclusion et Perspectives	81

TABLE DES MATIÈRES

A	<i>Coherent coupling of individual quantum dots measured with phase-referenced two-dimensional spectroscopy : Photon echo versus double quantum coherence</i>	89
B	<i>Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in MoSe₂ Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy</i>	96
	Bibliographie	105

Introduction Générale

Le développement de la physique des semi-conducteurs durant le siècle dernier eut un impact extraordinairement important sur notre vie de tous les jours, où leurs propriétés photo-électriques sont utilisées à des échelles industrielles. Que se soient leurs propriétés d'absorption et d'émission de la lumière, largement développées dans les panneaux photovoltaïques (absorption) et les ampoules LED (émission), ou de transports électroniques, notamment pour les transistors. Aujourd'hui, grâce aux recherches menées ces dernières dizaines d'années, la taille des composants ne cesse de diminuer jusqu'à atteindre la taille de Boîtes Quantiques (BQs), qui sont exploitées pour des écrans de télévisions (par exemple "Ecran Quantum Dot" de Samsung).

Dans l'informatique la diminution de la taille des transistors atteint des limites physiques. Nous faisons donc face à un obstacle pour le développement des capacités de puissance des ordinateurs. Afin de dépasser cet obstacle de taille des transistors, les recherches sur les Bits Quantiques (Qbits) ont pris un élan pour les intégrer dans les différents systèmes existants, tant dans l'électronique quantique permettant d'augmenter les capacités de calculs que dans les réseaux fibrés où les Qbits optiques peuvent être facilement intégrés.

Beaucoup de recherches sont ainsi menées pour trouver le meilleur Qbit, à tel point que de nombreuses grandes entreprises telles que Google, IBM, ou Microsoft financent leurs propres équipes de recherches sur le sujet. Par exemple, le groupe du Prof. John Martinis de l'UCSB qui travaille pour Google sur le meilleur candidat actuel qui est le "superconducting Qbit"[1, 2]. Mais les gammes de fonctionnement de ce Qbit en fréquence et en température - respectivement le micro-onde et le milli-Kelvin - ne sont pas adaptées à une utilisation à grande échelle. L'entreprise D-Waves a mis sur le marché un recuseur quantique pouvant effectuer un certain nombre de simulation qui est présenté comme un ordinateur quantique. Mais cela est encore loin de l'ordinateur quantique universel.

La recherche sur les Qbits se porte aussi sur les Qbits compatibles avec l'électronique Silicium -très développé à l'échelle industrielle- c'est pour cela qu'une partie

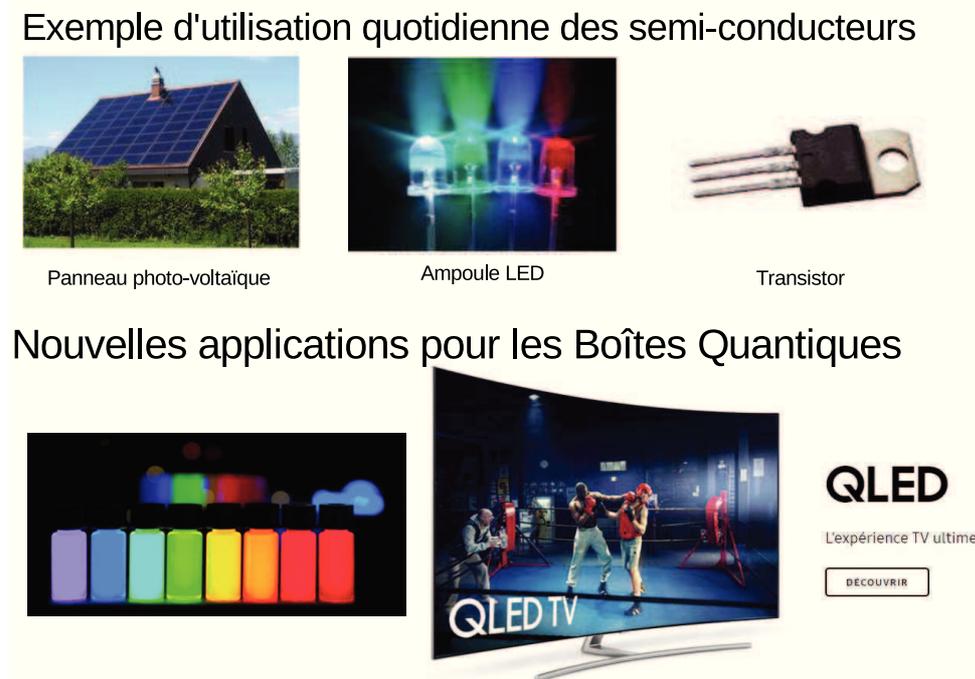


FIGURE 1 – Présentation des applications industrielles possibles pour les Boîtes Quantiques.

importante des recherches se base sur le spin électronique unique, les résultats les plus spectaculaire étant obtenus en utilisant le phosphore dans du Silicium 28 pur[3].

L'utilisation d'objet quantique est ainsi possible grâce aux recherches dans de nombreux domaines et principalement, celui qui nous intéresse ici, le domaine de la nano-physique. Nous allons étudier des Qbits optiques et plus précisément des excitons confinés dans une boîte quantique (BQ). Cet émetteur consiste en une paire électron-trou qui ne peut s'échapper du volume définie par la BQ, comme montré sur la Fig 2.a Mais nous sommes encore loin d'avoir une compréhension globale de la dynamique de ces excitons confinés pour deux principales caractéristiques : l'interaction avec l'environnement (phonon) et les temps de vie avec l'interaction forte avec la lumière. Cette compréhension est cependant importante avant de pouvoir imaginer d'intégrer les BQs dans un cadre plus large (circuit informatique, réseaux fibrés, etc...).

Pour pouvoir considérer un exciton comme un Qbit, il est nécessaire de pouvoir

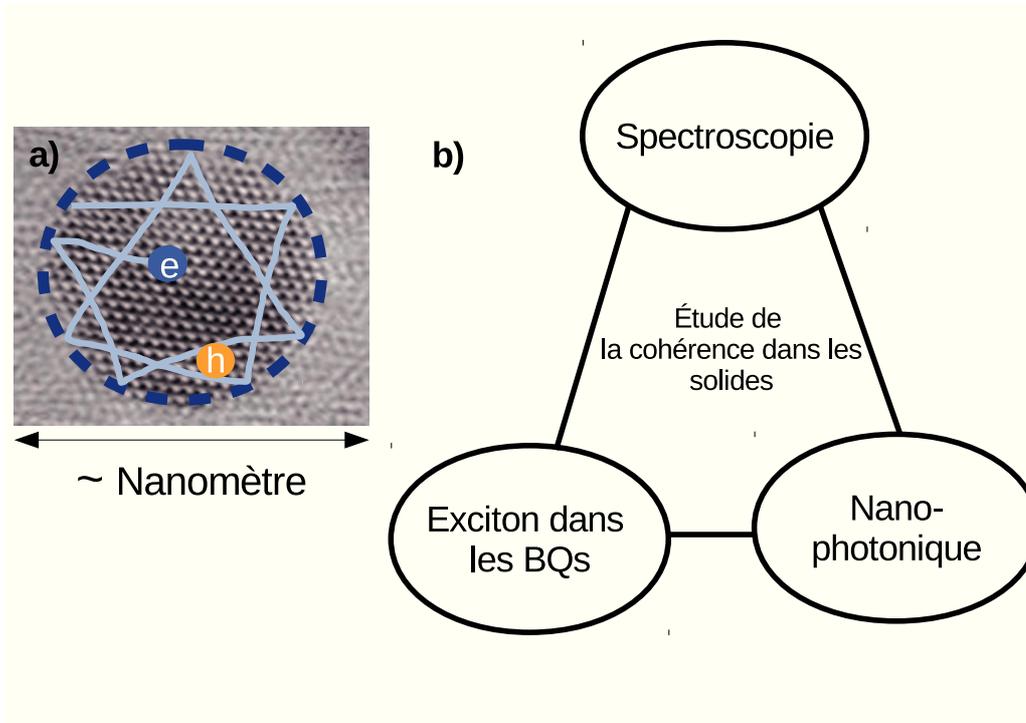


FIGURE 2 – a) Image TEM d’une Boite Quantique avec dessin d’une paire électron-trou confinée. b) Triptyque de fonctionnement de l’étude de la cohérence dans notre équipe, qui repose sur la jonction entre la spectroscopie, et la nano-photonique pour étudier les excitons confinés dans les BQs

accéder aux superpositions cohérentes des états fondamental (vide) et excité (présence d’un exciton). Pour créer cette superposition cohérente, il faut pouvoir mesurer l’absorption résonante avec les lasers. Dans le domaine macroscopique, la notion de cohérence est conjuguée avec la possibilité d’effectuer des interférences spatiales. Cette notion se perd lorsque l’on entre dans des échelles plus petites que la longueur d’onde laser. Pour pouvoir mesurer la cohérence d’un objet unique, le seul moyen est ainsi de mesurer les interférences dans le domaine temporel, que je vais développer dans ce manuscrit. La difficulté de cette mesure sera d’être en capacité de séparer le signal de cohérence de la BQ du signal de l’environnement. Dans ce contexte notre équipe étudie la cohérence des BQs uniques en s’appuyant sur trois principaux piliers, comme présenté sur la Fig 2.b. Ces piliers sont les principales caractéristiques de la thèse présentée ici.

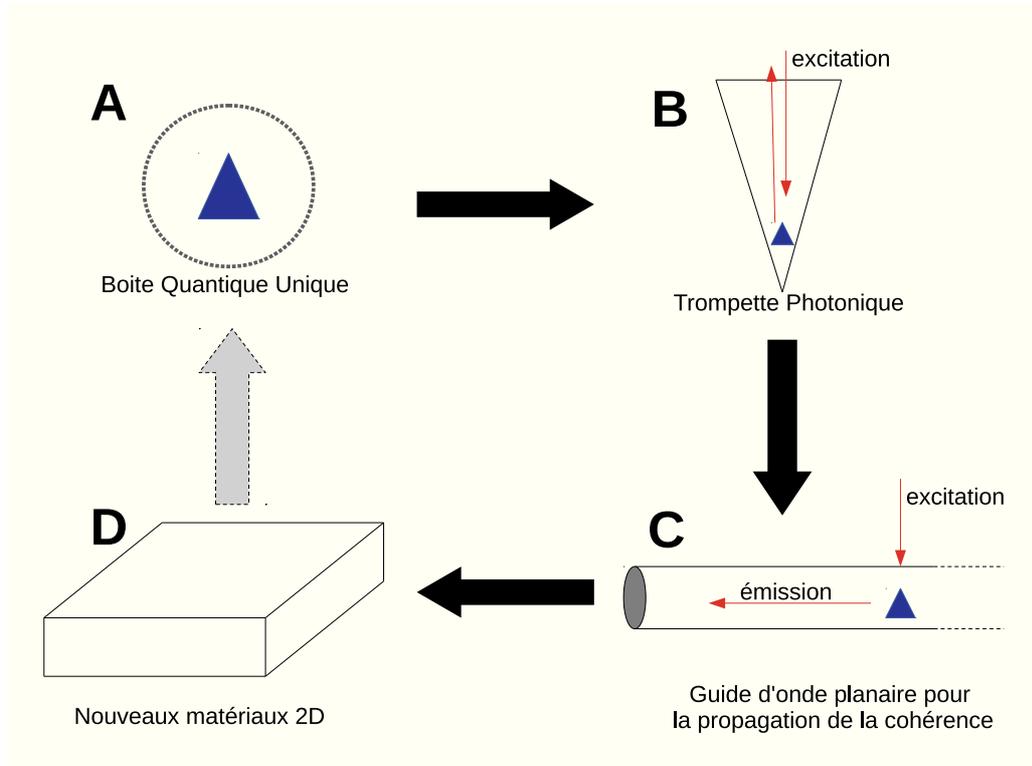


FIGURE 3 – Présentation des différents points de passage de notre recherche durant le travail de thèse

L'une des difficultés dans l'étude et l'utilisation de ces objets est la faible quantité de signal d'excitation arrivant au niveau de l'objet unique à cause de l'interface diélectrique. Dans le but d'accéder à la cohérence des excitons dans les BQs individuelles dans le cadre d'une expérience de signal à 4 ondes (Four-Wave Mixing), nous avons intégré ces objets dans des nanostructures photoniques nous permettant d'augmenter le rapport signal sur bruit et ainsi effectuer des mesures impossibles auparavant. Lors du commencement de ce travail de thèse, les premiers résultats de FWM sur des BQs uniques dans une micro-cavité venaient d'être obtenus dans notre équipe[4] et l'implémentation de nouvelles structures photoniques était en discussion.

Durant le travail de thèse, j'ai pu ainsi étudier la cohérence de BQs uniques dans plusieurs structure photoniques. Le but de chaque étape montrée sur la Fig 3 est d'amener un degré de compréhension permettant de passer à l'étape suivante :

TABLE DES MATIÈRES

L'étude des dynamiques d'une BQ unique (**A**) fut nécessaire avant de pouvoir étudier la capacité des structures photoniques type trompette photonique (**B**) à améliorer la collection du signal de FWM émis par les BQs. Une fois le signal collecté, cela nous permet d'étudier les effets de l'insertion dans les guides d'ondes 1D sur les BQs, ce qui nous amène à tenter de propager la cohérence entre 2 BQs dans un guide d'onde (**C**). Après ce travail sur des BQs, nous avons étudié les dynamiques cohérentes des excitons dans des nouveaux matériaux 2D (**D**) avec l'objectif de long terme (pas abordé dans cette thèse) de sonder les émetteurs uniques que l'on trouve sur ce type de matériaux.

Chapitre 1

Introduction aux Boîtes Quantiques et à la spectroscopie cohérente

Sommaire

1.1	Présentation des Boites Quantiques	7
1.2	Utilisation des structures photoniques	10
1.3	Bases théoriques de la spectroscopie de mélange à 4 ondes	14
1.3.1	Équations de Bloch	14
1.3.2	Cohérence et population	15
1.3.3	Génération du FWM	17
1.3.4	Echo de photon	18
1.4	Présentation de l'expérience	19
1.4.1	L'expérience et ses caractéristiques	20
1.4.2	Développement de la programmation de l'expérience	22

Dans cette thèse, je vais présenter la spectroscopie cohérente des excitons dans des systèmes de basse dimensionnalité. Pour cela nous allons étudier spécifiquement l'interaction entre ces émetteurs quantiques (boîtes quantiques semi-conductrices optiquement actives) et des quantas de lumière (photons) et les méthodes possibles pour augmenter ces interactions.

1.1 Présentation des Boites Quantiques

Réduction de dimensionnalité Les Boites Quantiques (BQs) sont des nano-objets, présentés dans Fig 1.1.b, qui confinent les porteurs de charges. Ces objets

sont très étudiés car la présence d'états discrétisés est observable par l'émission de raies fines.

Les boîtes quantiques peuvent être obtenues selon plusieurs procédés de fabrications (synthétisation colloïdale, plasma, etc...), mais durant mon travail de thèse j'ai travaillé sur des échantillons épitaxiés -soit par jet moléculaire (MBE), soit par déposition en phase vapeur (MOCVD)- qui donnent des boîtes quantiques par le mécanisme de Stranski-Krastanov. Cette méthode utilise la différence de paramètre de maille entre 2 matériaux cristallins, l'un étant le substrat et l'autre le matériau épitaxié, pour créer une contrainte dans le cristal épitaxié qui va former des ilots de matériaux afin de relâcher la contrainte. C'est ce qui est montré sur la Fig 1.1 et Fig 1.2. Le substrat et le cristal épitaxié doivent donc être choisis selon leur paramètre de mailles, mais aussi selon leur niveau d'énergie comme montré sur Fig1.2, afin d'obtenir un confinement des porteurs de charges. Je me suis focalisé majoritairement sur des BQs à base d'un alliage d'indium et d'arsenic (InAs) formé sur une couche épitaxiée de gallium et d'arsenic (GaAs). L'émission typique des ces boîtes est autour de 900 nm, mais dans les perspectives je présenterai les résultats préliminaires obtenus sur des boîtes à base de CdTe qui émettent dans le visible, aux alentours de 680 nm.

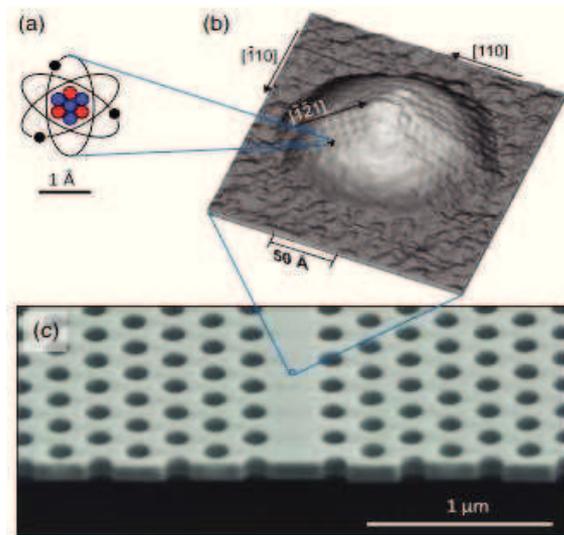


FIGURE 1.1 – Taille caractéristique d'une boîte quantique comparativement à un atome unique et à un cristal photonique. Figure tirée de l'article de P. Lodahl, *Reviews of Modern Physics* (2015).

1.1 Présentation des Boîtes Quantiques

C'est le confinement spatial qui entraîne une discrétisation des niveaux d'énergie pour les porteurs de charges, si les dimensions de la BQ sont comparables à la longueur d'onde de De Broglie : $\lambda_{DB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m^* k_B T}}$, où h et k_B sont les constantes de Planck et de Boltzmann, m^* correspond à la masse effective et T à la température. Sachant que la masse effective m^* des électrons et trous dans un cristal semi-conducteur est plus faible que la masse de l'électron libre, la longueur d'onde De Broglie moyenne est de l'ordre de 10-100 nm à basse température - c'est-à-dire entre 4K et 100K. Nous avons donc λ_{DB} comparable à la taille moyenne des BQs (que l'on peut voir sur Fig 1.1.b). Les transitions optiques provoquées par les paires de charges piégées dans les BQs vont donc présenter un comportement quantique dans certains aspects similaires à celui des atomes (structure discrète des niveaux), et c'est pourquoi les BQs sont souvent appelés "atomes artificiels". Il faut souligner qu'il existe beaucoup de différences entre ces deux objets (force d'oscillateur, temps de vie caractéristique et les interactions avec l'environnement).

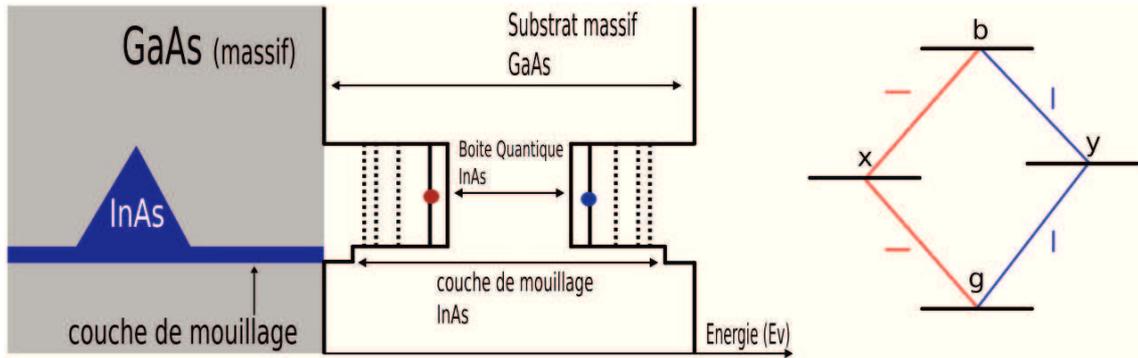


FIGURE 1.2 – A gauche, représentation schématique d'une Boîte Quantique obtenue par la méthode de Stranski-Krastanov ainsi que l'évolution des niveaux d'énergie le long de l'axe de croissance. A droite, représentation des règles de sélection entre les différents états : fondamental (g), exciton (x), état superfin de l'exciton (y) et le biexciton (b). Les couleurs représentent la polarisation linéaire nécessaire pour générer l'excitation entre les états.

Propriétés optiques Lorsque des impulsions lumineuses sont absorbées par les BQs semi-conductrices, cela entraîne la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron et le trou résultant de cette transition subissent une interaction coulombienne mutuelle (généralement de type attractive)

de laquelle résulte l'énergie de liaison. Lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est plus faible que l'énergie de liaison, les porteurs de charges se lient pour former une paire électron-trou, qui est appelé un exciton. Et c'est pourquoi il est essentiel de faire fonctionner notre expérience à des températures de l'ordre de 4 K. Lors de la désintégration radiative de ces excitons, on observe l'émission de photon avec une énergie quantifiée. L'énergie correspondant à la désintégration radiative dépend de nombreux facteurs, que ce soit l'environnement de la BQ, la BQ elle-même mais aussi l'état excitonique observé. La Fig 1.3 montre les exemples les plus observés des différents états excitoniques possibles : exciton, biexciton, trion négatif et positif. Les règles de sélections optiques pour une boîte quantique neutre avec une structure fine due à l'anisotropie est montrée sur la Fig 1.2. On peut notamment voir que la polarisation linéaire selon les axes de l'anisotropie permet d'exciter les transitions optiques d'un exciton neutre (gx et gy) et leurs biexcitons correspondant (xb et yb).

Les expériences optiques qui seront effectuées pour l'étude de ces objets peuvent être séparé en 2 grandes catégories :

- Expériences non-résonnantes : la longueur d'onde de l'impulsion optique d'excitation est plus petite que la longueur d'onde d'émission de la BQ. Les expériences typiques sont les mesures de photo-luminescence (PL).
- Expériences résonnantes : la longueur d'onde de l'impulsion optique d'excitation est la même que la longueur d'onde d'émission de la BQ.

Les expériences résonnantes typiques sont les mesures de fluorescence résonnante[5, 6] ou encore d'absorption résonnante[7]. Ces mesures sont de l'optique linéaire, mais le travail présenté ici utilise une méthode d'optique résonnante non-linéaire : la spectroscopie de mélange à 4 ondes[8]. Je présenterai cette méthode de mesure plus en détail dans la partie 3 de ce chapitre. Ce qu'il faut savoir dès le début est que les BQs semi-conductrices produisent peu de signal de FWM par rapport au fond résonnant. Durant mon travail de thèse, j'ai donc étudié les propriétés optiques des BQs insérées dans des structures photoniques - structures qui permettent d'augmenter le niveau de signal observé.

1.2 Utilisation des structures photoniques

Les systèmes utilisant les BQs insérées dans des structures photoniques, comme l'on peut le voir dans Fig 1.1.c, se sont développés durant les deux dernières décennies et sont maintenant un outil prometteur pour tester des procédures pour l'informatique quantique. En effet, les structures photoniques augmentent l'interaction lumière-matière ce qui permet ensuite une facilité de contrôle et de mesure des

1.2 Utilisation des structures photoniques

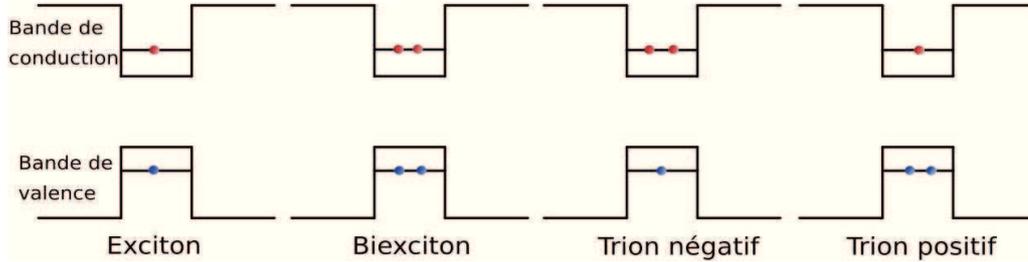


FIGURE 1.3 – Présentation des différents états excitoniques présents dans les BQs étudiées.

états quantiques des BQs. Ceci est particulièrement important dans notre cas, car le signal de FWM est très faible et dépend fortement de l'intensité du champ d'excitation au voisinage de la BQ. Lors de la mesure du signal de FWM sur des émetteurs uniques dans une structure planaire simple, on est ainsi confronté à un ratio énorme entre le fond résonnant et le FWM induit - typiquement 10^6 - 10^8 dans le champ et 10^5 si l'on utilise des revêtements antireflet de haute qualité. **Je vais montrer dans ce manuscrit que, en utilisant des nanostructures photoniques de plusieurs types, telles que μ -lentilles[9], des trompettes photoniques[10] ou des μ -cavités[4], on peut augmenter la sensibilité expérimentale en amenant une grande quantité de l'amplitude de champ au voisinage d'une BQ.** Ceci améliore son interaction avec le dipôle excitonique, et réduit ainsi la puissance externe requise constituant le fond résonnant. De plus, en utilisant des dispositifs nanophotoniques, le FWM est collecté efficacement par l'optique de détection, en évitant la réflexion interne totale affectant des structures planaires : en supposant le gain dans l'efficacité de collecte η et une amélioration de l'intensité d'excitation locale en fonction du nombre de mesures effectuées n , l'amplitude du signal de FWM est augmentée par $\sqrt{\eta n^3}$, tout cela en maintenant la même puissance externe des impulsions laser d'excitation.

La faible efficacité d'injection du signal d'excitation et de collection du signal de FWM des échantillons planaires est une des principales difficultés auxquelles nous avons été confrontés. Au cours du travail de thèse, l'un des principaux thèmes fut ainsi d'utiliser des structures photoniques afin de guider le signal lumineux comme l'on peut le voir sur la Fig 1.4.a) qui montre une simulation de l'intensité du champ d'excitation dans une μ -lentille faites par l'équipe du Prof. Stephan Reitzenstein à TU Berlin.

L'utilisation des structures photoniques comme les trompettes photoniques sus-

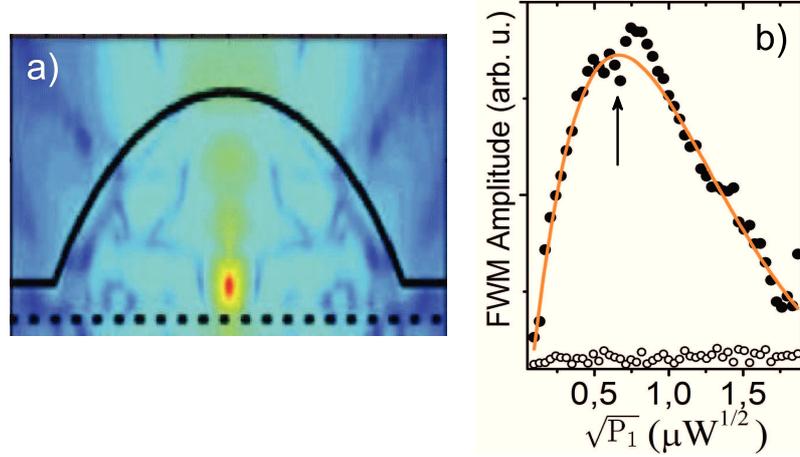


FIGURE 1.4 – a) Simulation de l’intensité du champ proche pour une micro-lentille, le trait en pointillé montre la position du champs de BQs. Image fournie par Dr S. Rodt de TU Berlin. b) Mesure du FWM en fonction de l’intensité d’excitation, montrant le rebond de Rabi[9] sur un trion pour un échantillon avec une micro-lentille. On observe que le maximum de signal de FWM est atteint pour une puissance d’excitation 2 ordres de grandeurs plus bas que dans les échantillons planaires.

pendues [10] est limité par le faible pourcentage d’échantillons utilisables, car ces structures sont fabriquées en gravant un motif sur un champs de BQs obtenues par la méthode de Stranski-Kastanov - c’est-à-dire réparties aléatoirement sur l’échantillon. Les chances d’obtenir une BQ au centre de la trompette, là où le champ d’excitation est le plus important, sont donc faibles.

Afin de dépasser ce problème, plusieurs solutions sont possibles. La première est d’aller au-delà du mécanisme de Stranski-Krastanov et d’utiliser une croissance de BQs contrôlée spatialement[11] et de faire correspondre le motif de gravure au champ de BQs. Cela permettrait d’augmenter fortement le taux d’échantillons utilisables. La deuxième est d’utiliser des structures photoniques déterministes, je présenterai ici le travail accompli sur des μ -lentilles déterministes.

Il est à noter qu’il existe de nombreux types de structures photoniques dont la Fig 1.5 en présente quelques exemples. Chaque type de structures photoniques possède des caractéristiques particulières, les trompettes photoniques donnent par exemple la possibilité d’ajuster les propriétés optiques des BQs en modifiant les contraintes à la base de la trompette comme méthodes d’ajustement[12, 13]. Cette caractéristique

1.2 Utilisation des structures photoniques

ne sera pas abordée dans ce manuscrit.

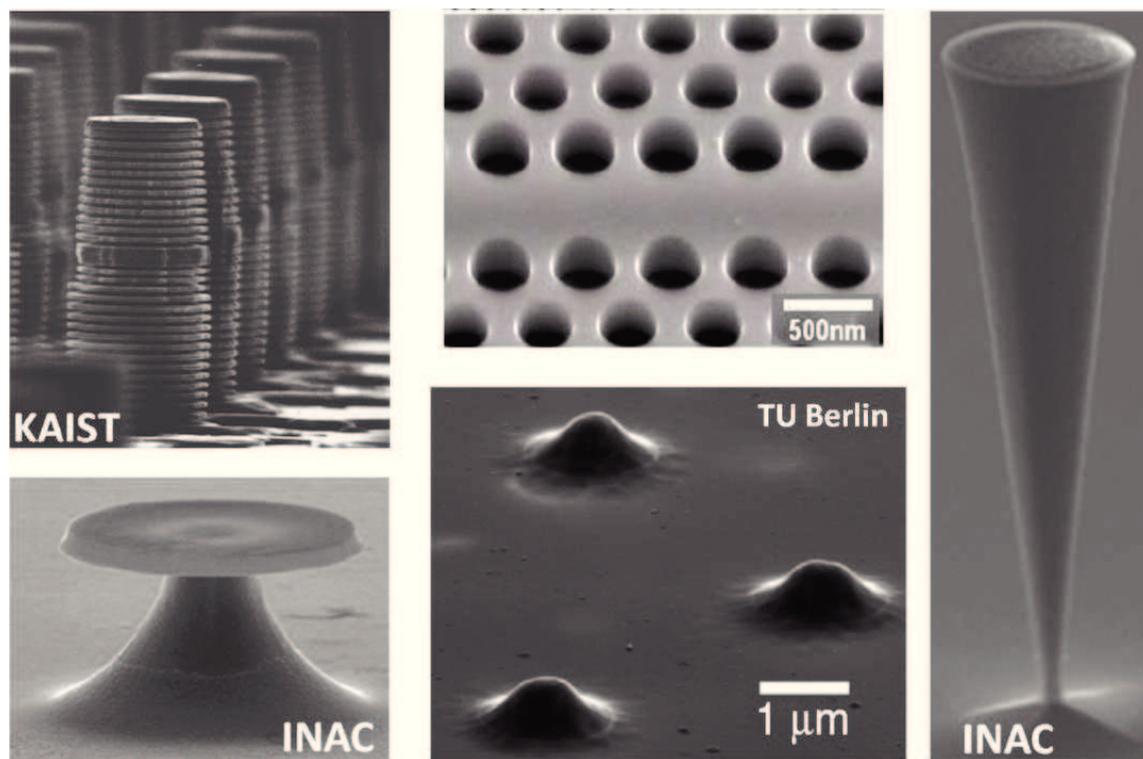


FIGURE 1.5 – **Images électroniques de 5 exemples de nano-structures photoniques** : micro-piliers (fabriqués à KAIST, Corée du Sud), nano-antenne (INAC, CEA Grenoble), cristal photonique, micro-lentilles (Technische Universität Berlin) et trompettes photoniques (INAC, CEA Grenoble).

L'augmentation de l'interaction lumière-matière obtenue grâce à ces structures permet l'utilisation de la spectroscopie cohérente non-linéaire, car sans leur utilisation la collecte du signal émis par les BQs est extrêmement difficile. En particulier dans le cadre de notre expérience qui est la spectroscopie de mélange à quatre-ondes que je vais présenter ci-dessous.

1.3 Bases théoriques de la spectroscopie de mélange à 4 ondes

Je vais présenter ici les bases théoriques du comportement d'un système quantique à 2 niveaux, ainsi que celles permettant la compréhension de la spectroscopie de mélange à 4 ondes. Cette partie théorique a déjà été amplement présentée et discutée dans les thèses de Quentin Mermillod[14] et Brian Patton[8] et je vais présenter les résultats importants et nécessaires pour la compréhension du manuscrit.

1.3.1 Équations de Bloch

Afin de simplifier les calculs, et ainsi faciliter la compréhension des phénomènes, je vais considérer uniquement l'état fondamentale et l'état excité de l'exciton confiné. Je peux ainsi considérer l'exciton confiné comme un système à deux niveaux (2LS) et étudier les phénomènes par l'approche semi-classique, c'est-à-dire l'interaction entre ce 2LS quantique et un champ électromagnétique classique.

Le champ électrique d'excitation quasi-résonnant $E(t) = \varepsilon e^{i\omega t} + c.c$ de fréquence $\omega = \omega_0 + \Delta$ interagit avec un 2LS. $|g\rangle$ et $|e\rangle$ sont respectivement l'état fondamental et l'état excité. En décomposant la fonction d'onde du 2LS dans la base de ces états propres, on obtient :

$$|\psi(t)\rangle = C_g(t)|g\rangle + C_e(t)|e\rangle \quad (\text{S1})$$

où $|C_g|^2$ et $|C_e|^2$ représentent les amplitudes de probabilité de trouver respectivement le système dans les états $|g\rangle$ et $|e\rangle$. Et pour décrire l'évolution de ce système, j'utilise le formalisme de la matrice densité ρ , défini par :

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} |C_g|^2 & C_g C_e^* \\ C_e C_g^* & |C_e|^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{gg} & \rho_{ge} \\ \rho_{eg} & \rho_{ee} \end{pmatrix} \quad (\text{S2})$$

Comme dit précédemment, les éléments diagonaux sont considérés comme la probabilité de trouver le système dans l'état propre correspondant. Dans un système fermé, il convient de rappeler que le système est normalisé à un, c'est-à-dire $Tr(\rho) = \rho_{gg} + \rho_{ee} = 1$. Les éléments hors-diagonale étant la cohérence entre les états, tels que $\rho_{eg} = \rho_{ge}^*$.

Étant donné que le système étudié est un système quantique, celui-ci obéit à l'équation de Schrödinger et, en particulier, la forme de l'équation maitresse de

Liouville-Von Neumann.

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] - \rho_{relax} \quad (S3)$$

avec l'hamiltonien H du 2LS s'écrivant : $H = H_0 + H_I$ où H_0 et H_I représentent respectivement l'hamiltonien non-perturbé et l'hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire. Le terme $\rho_{relax} = \Gamma_{nm}\rho_{nm}$ a été introduit de manière phénoménologique pour décrire l'interaction du système avec l'environnement, où $\Gamma_{nm} = \frac{4\omega_0\mu}{3\hbar c^3}$ correspond au taux d'émission spontanée du dipôle. La résolution de l'équation S3, dans l'approximation de l'onde tournante, conduit aux *Équations de Bloch Optiques* (EBO) couplées :

$$\dot{\tilde{\rho}}_{eg} = i\Omega_R(\rho_{ee} - \rho_{gg}) + (i\Delta - \frac{\Gamma}{2})\tilde{\rho}_{eg} \quad (S4a)$$

$$\dot{\rho}_{ee} = -\dot{\rho}_{gg} = i(\tilde{\rho}_{eg}\Omega_R^* - \Omega_R\tilde{\rho}_{ge}) - \Gamma\rho_{ee} \quad (S4b)$$

Dans lesquelles $\tilde{\rho}_{eg} = \rho_{eg}e^{i\omega t}$, $\Omega_R = -\mu E/\hbar$ représente la fréquence de Rabi, $\Delta = \omega - \omega_0$ est le désaccord entre le laser et le système à 2 niveaux.

Les EBO décrivent de manière générale l'évolution d'un 2LS en interaction avec un champ électrique. On distingue deux dynamiques : la première représente l'action du champ électrique sur le 2LS. Elle se traduit par l'oscillation des populations et des cohérences à la fréquence de Rabi Ω_R . Sans amortissement, et avec un champ constant au cours du temps, les oscillations de Rabi entre les deux niveaux du 2LS perdurent indéfiniment. La deuxième dynamique représente la relaxation du 2LS. Cette dynamique s'exprime en fonction des valeurs initiales des populations et des cohérences, et s'amortit au cours du temps sous forme d'émission spontanée. Dans le cas des semiconducteurs, les EBO peuvent se généraliser sous la forme d'équations de Bloch des semiconducteurs, dans lesquelles l'interaction Coulombienne entre les électrons et les trous est prise en compte. On se limitera ici aux EBO qui permettent d'expliquer tous les phénomènes physiques étudiés dans ce manuscrit.

1.3.2 Cohérence et population

Dans cette partie, je vais considérer les EBO sans excitation laser c'est-à-dire $\Omega_R = 0$ et en absence d'excitation thermique. L'équation S4b décrivant l'évolution libre des populations s'écrit donc :

$$(\dot{\rho}_{ee} - \dot{\rho}_{gg}) + [(\rho_{ee} - \rho_{gg}) + 1]\Gamma = 0 \quad (S5)$$

En résolvant cette équation, on obtient l'évolution temporelle :

$$\rho_{ee}(t) - \rho_{gg}(t) = [(\rho_{ee}(0) - \rho_{gg}(0)) + 1]e^{-\frac{t}{T_1}} - 1 \quad (\text{S6})$$

On retrouve ainsi que l'inversion de population se relaxe par émission spontanée des populations des états excités vers les états fondamentaux durant le temps $T_1 = 1/\Gamma$; correspondant au temps de relaxation des populations ou temps de vie de l'exciton. De la même manière, la résolution de l'équation S4a qui décrit l'évolution libre des cohérences quand $\Omega_R = 0$ conduit à :

$$\tilde{\rho}_{eg} = \rho_{eg}(0)e^{-\left(\frac{1}{T_2} + i\omega_0\right)t} \quad (\text{S7})$$

où $T_2 = 2/\Gamma$ correspond au temps de relaxation du dipôle ou temps de cohérence de l'exciton. On peut interpréter ce résultat de manière physique en comparant à l'expression du moment dipolaire :

$$\langle \mu(t) \rangle = \mu(\rho_{eg}(0)e^{-i\omega_0 t} + c.c.)e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{S8})$$

L'équation S8 montre que le moment dipolaire oscille à la fréquence optique ω_0 et relaxe durant le temps T_2 . On observe que le temps de vie T_1 est deux fois plus court que les temps de cohérence T_2 . Cela est juste dans le cas idéal où la relaxation des populations et des cohérences est uniquement liée à l'émission spontanée, c'est-à-dire sans perturbation extérieur au système. On parle alors de système limité radiativement et on a :

$$\boxed{T_2 = 2T_1} \quad (\text{S9})$$

Cette définition peut être appréhendée par l'explication suivante : l'intensité lumineuse est liée au temps de vie T_1 par : $N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)$ tandis que le champ est lui lié au temps de cohérence T_2 par : $P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$. Sachant que l'intensité est le carré du champ nous obtenons :

$$N = P^2 = P_0^2 e^{-\frac{2t}{T_2}} \quad (\text{S10a})$$

$$N_0 e^{-\frac{t}{T_1}} = P_0^2 e^{-\frac{2t}{T_2}} \quad (\text{S10b})$$

$$\text{soit : } \frac{t}{T_1} = \frac{2t}{T_2} \implies 2T_1 = T_2 \quad (\text{S10c})$$

Dans un environnement solide les perturbations sont nombreuses. Citons par exemple l'interaction avec les phonons du réseau ou les collisions élastiques et inélastiques avec d'autres électrons. Le déphasage du dipôle est en général plus rapide que la relaxation de la population, i.e. $T_2 \ll 2T_1$. En effet, il est beaucoup plus facile de brouiller une phase, aboutissant à la destruction de la cohérence, que de modifier une énergie, nécessaire pour détruire la population. Pour prendre en compte ces processus de déphasage, l'équation S9 s'écrit sous une forme plus générale :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (\text{S11})$$

où T_2^* représente le temps caractéristique de déphasage pur, englobant tous les processus de décohérence précédemment cités.

1.3.3 Génération du FWM

Afin d'arriver à la génération du signal de mélange à 4 ondes par un exciton, je vais maintenant analyser l'interaction entre le 2LS avec une série d'impulsions optiques. Pour alléger les équations, nous utiliserons les notations suivantes : $n = \rho_{ee}$, $1 - n = \rho_{gg}$ pour les populations et $p = \rho_{eg}$, $p^* = \rho_{ge}$ pour les cohérences. En présence d'impulsion optique résonnante ($\omega = \omega_0$), on peut écrire les EBO S4 comme :

$$\dot{n} + \gamma_1 n + i(\Omega_R p^* - p \Omega_R^*) = 0 \quad (\text{S12a})$$

$$\dot{p} + \gamma p + i\Omega_R(1 - 2n) = 0 \quad (\text{S12b})$$

Ces équations constituent la base de l'analyse d'équations cohérentes transitoires dans les systèmes à deux niveaux. Cependant, elles ne peuvent être résolues analytiquement dans le cas général. Au lieu de cela, on effectue un développement de

Taylor sur la densité et la polarisation pour obtenir une solution à l'ordre souhaité dans l'approximation d'un champ d'excitation faible. nous obtenons :

$$n = n^{(0)} + n^{(1)} + n^{(2)} + n^{(3)} + \dots \quad (\text{S13a})$$

$$p = p^{(0)} + p^{(1)} + p^{(2)} + p^{(3)} + \dots \quad (\text{S13b})$$

avec les développements de l'ordre zéro qui sont nuls : $n^{(0)} = 0$ et $p^{(0)} = 0$. En utilisant les conditions initiales $n(0) = 0$ et $p(0) = 0$, on peut montrer que les ordres pairs de n et impairs de p sont nuls, et ainsi écrire les EBO couplées jusqu'au troisième ordre :

$$\dot{p}^{(1)} + \gamma p^{(1)} + i\Omega_R = 0 \quad (\text{S14a})$$

$$\dot{n}^{(2)} + \gamma_1 n^{(2)} + i(\Omega_R \dot{p}^{\star(1)} - \dot{p}^{(1)} \Omega_R^{\star}) = 0 \quad (\text{S14b})$$

$$\dot{p}^{(3)} + \gamma p^{(3)} - 2i\Omega_R n^{(2)} = 0 \quad (\text{S14c})$$

les ordre $i + 1$ de $n(p)$ sont influencés par les ordres i de $p(n)$. En optique non-linéaire, il est usuel de développer la polarisation sous la forme :

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (\text{S15})$$

où $\chi^{(i)}$ représente la susceptibilité à l'ordre i des perturbations. J'utilise la notion de mélange à quatre ondes pour faire référence à la polarisation de troisième ordre $P^{(3)}$, et donc à des processus non-linéaires $\chi^{(3)}$, lorsque j'utilise une combinaison d'impulsion \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 et \mathcal{E}_3 avec leurs délais correspondant τ_{12} et τ_{23} . Dans notre cas, $P^{(3)} \propto \chi^{(3)} \mathcal{E}_1^{\star} \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3$. Ce régime peut être reconnu en mesurant l'intensité du FWM en fonction de l'intensité de \mathcal{E}_1 . Par exemple sur la Fig 1.4.b, le régime $\chi^{(3)}$ reste valable jusqu'à $0.1 \mu\text{W}$. **La conjugaison de phase symbolisé par \star sera extrêmement importante pour la suite et sera plus explicitée dans le chapitre suivant.**

1.3.4 Echo de photon

Le principal intérêt à mesurer le FWM généré par les semi-conducteurs est que ce signal permet l'accès direct au temps de cohérence microscopique T_2 (lié à la largeur de raie homogène (FWHM) d'une transition optique $\gamma = 2\hbar/T_2$) également en présence d'un élargissement inhomogène dans un ensemble d'émetteurs j oscillant à différentes fréquences ω_j . Le but étant de profiter de la conjugaison de phase entre les polarisations $P^{(1)}$ et $P^{(3)}$, créant une interférence constructive - qui est appelée **écho de photon** - pour les temps τ positifs, comme illustré sur la Fig 1.6.

1.4 Présentation de l'expérience

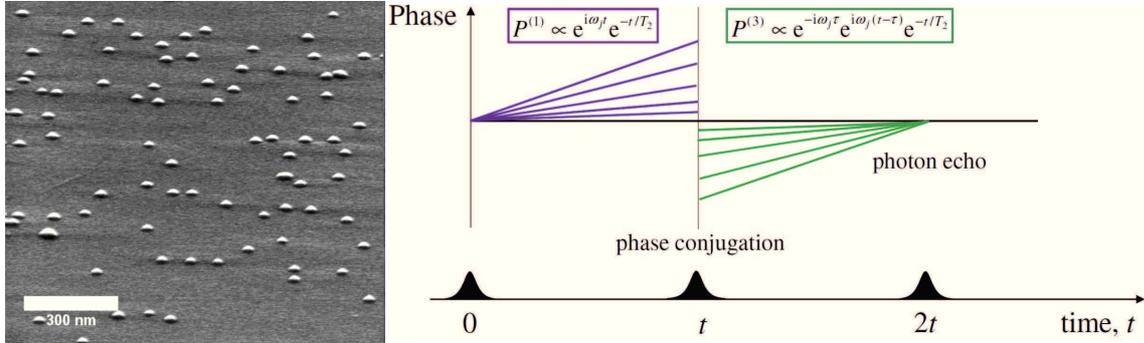


FIGURE 1.6 – **Création de l'écho de photon lors d'une expérience de FWM sur un ensemble de BQs** A gauche, image d'un champ de BQs prise par l'Université de Würzburg dont la conjugaison des phases va créer l'écho de photon comme présenté sur le schéma de droite.

On peut voir que le rephasement des polarisations de 3ème ordre produit par les multiples BQs se produit pour $t = 2\tau$ et l'élargissement inhomogène est négligé dans la réponse FWM, qui pour ce temps particulier dépend uniquement de T_2 : $P^{(3)} \propto e^{-t/T_2}$.

Mais durant la thèse j'ai travaillé sur des BQs uniques, il n'y a donc pas de conjugaison de phase comme pour les ensembles de BQs. L'écho de photon observé est donc généré autrement, précisément par l'accumulation de signal en temps sur n mesures. Des différences de phases apparaissent dans le cas des BQs uniques lorsque l'on accumule le signal de FWM sur des temps longs en comparaison du temps de répétition de l'expérience τ_r , montré sur Fig 1.7, qui est ici fixé par le laser mode-lock Ti-Sapph. L'accumulation des différents signaux transitoires de FWM au cours du temps sur la CCD crée une interférence constructive lorsque l'on effectue une transformée de Fourier lors du traitement des données. C'est cette interférence constructive qui est définie comme l'écho de photon pour les BQs uniques.

1.4 Présentation de l'expérience

La méthode pour collecter le signal hétérodyne est présentée dans le chapitre 2.2.3 de la thèse de Quentin Mermillod, p. 34 → 46 [14].

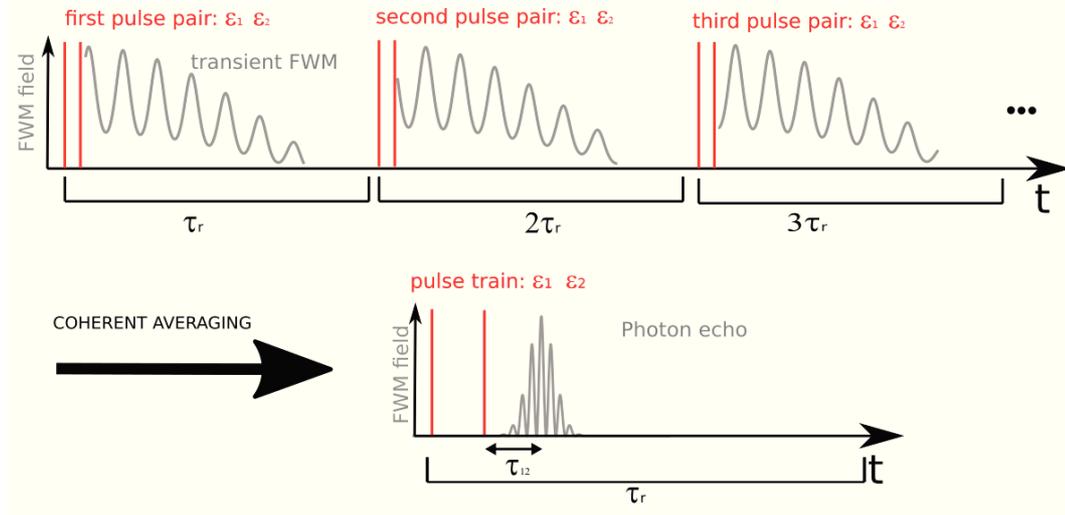


FIGURE 1.7 – **Création de l'écho de photon lors d'une expérience de FWM sur une BQ unique.** Haut : Les phases des signaux de FWM créés par le train de pulse \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 sont légèrement déphasées les uns par rapport aux autres à cause du jitter spectral. Bas : Le moyennage cohérent des signaux de FWM sur la CCD crée une interférence constructive.

1.4.1 L'expérience et ses caractéristiques

Le schéma de l'expérience est présenté sur la Fig 1.10. Il faut noter que les AOM désignent "Acousto-Optic Modulator" travaillant sur les fréquences $(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3) = (80, 79, 81.77)$ MHz symbolisées par les couleurs bleu, rouge, verte. Les délais τ_{13} , τ_{12} et τ_{R3} sont donnés par les lignes à retard. Les faisceaux sont injectés colinéairement sur un objectif de microscope et focalisés sur la surface de l'échantillon. Le signal réfléchi (jaune) est démodulé par un autre AOM travaillant sur la fréquence $A * \Omega_1 + B * \Omega_2 + C * \Omega_3$ notamment le FWM dégénéré est collecté sur $2\Omega_2 - \Omega_1$ alors que le FWM non-dégénéré est collecté sur $\Omega_2 + \Omega_3 - \Omega_1$. Le signal en forme d'interférence avec le faisceau de référence (noir) est dispersé par le réseau du spectromètre et enregistré sur la caméra CCD comme un interférogramme spectral.

1.4.1.1 Une large gamme spectrale

Afin de générer les impulsions optiques nécessaires pour l'expérience, nous utilisons des lasers pulsés de 3 types différents :

1.4 Présentation de l'expérience

-un laser Titanium-Sapphire (Ti:Sapph) Tsunami qui génère des impulsions femto-secondes pour des longueurs d'onde comprises entre 1000nm et 700nm
-un laser OPO (Optical Parametric Oscillator) Inspire qui génère des impulsions femto-secondes pour des longueurs d'onde comprises entre 720nm et 480nm
-un laser Titanium-Sapphire (Ti:Sapph) Tsunami qui génère des impulsions pico-secondes pour des longueurs d'onde comprises entre 1000nm et 700nm
Et nous utilisons un laser Verdi 10W ainsi qu'un Millennia 20W en tant que laser de pompe.

Le OPO Inspire a été installé au début de la thèse, avec l'objectif d'étudier des échantillons dont l'énergie d'émission est plus élevée, tels que les matériaux II-VI (Cd-Te) ou des monocouches de métal de transitions à base de soufre (MoS_2 ou WS_2). Car grâce à l'installation de OPO Inspire nous pouvons observer une gamme spectrale couvrant 1000nm-480nm sans trou. Je montre sur la Fig 1.8 deux interférogrammes obtenues à 400nm d'écart sur les BQs d'InAs dans des trompettes photoniques (NIR) et sur une monocouche de WS_2 (VIS).

Il est à noter que nous avons deux jeux de lentilles et d'objectifs de microscope pour les longueurs d'onde visibles (VIS) et dans le proche infrarouge (NIR). L'utilisation d'une camera équipée du revêtement eXcelon a aussi permis ce travail dans une large gamme de longueur d'onde, car cette camera a une sensibilité augmentée sur une grande gamme spectrale, comme montré sur la Fig 1.8.c.

1.4.1.2 Le contrôle de la position spatiale

La position spatiale de l'impulsion laser sur l'échantillon est déterminée par l'objectif de microscope placé sur des platines de translation piezo-électrique qui sont contrôlés par le logiciel GreCCDPlot. Un capteur capacitif fonctionnant en boucle fermée mesure et corrige la position des platines en temps réel. Cet asservissement supprime l'hystérésis des platines et permet de réaliser des images bidimensionnelles (x,y) de l'échantillon sur $250 * 250 \mu\text{m}^2$ avec une précision de 10 nm.

En complément de cela, il y a une platine de translation à l'intérieur du cryostat.

1.4.1.3 Le contrôle de la température

Il y a une nécessité de travailler à basse température afin de pouvoir observer des systèmes quantiques dont les énergies de liaison sont inférieures à l'énergie thermique $E = k_B T$ à $T = 300 K$. On place donc les échantillons dans un cryostat refroidi par flux d'hélium liquide, ce qui permet d'atteindre une température minimale de $T = 4.2K$. Et il est possible d'effectuer des mesures en température jusqu'à $T = 300 K$

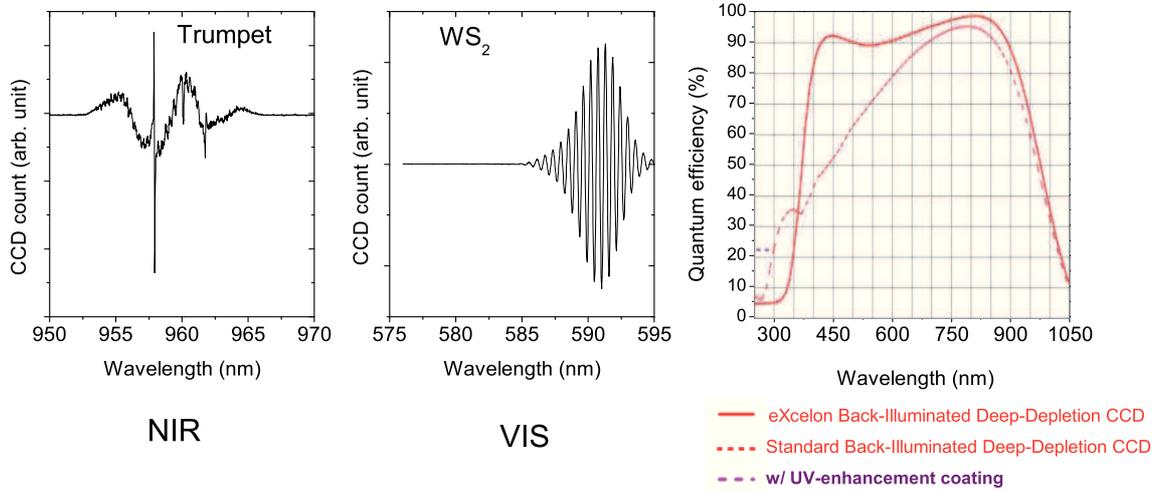


FIGURE 1.8 – **Présentation de la grande gamme spectrale réalisable avec l’expérience.** a) et b) Interférogrammes obtenus pour les longueurs d’ondes infrarouge (a) et visible (b). c) Efficacité de la CCD de la caméra eXcelon en fonction de la longueur d’onde.

en utilisant une résistance chauffante contrôlée par électronique pour atteindre une température choisie avec une précision typique de $\Delta T = \pm 0.05 K$.

1.4.2 Développement de la programmation de l’expérience

Au cours des trois années de travail, un certain nombre de développements de l’expérience furent nécessaires afin de répondre aux exigences des nouvelles mesures que nous avons réalisées. Notamment sur le programme informatique GreCCDPlot, utilisé pour contrôler l’expérience et réaliser les mesures. La totalité des instruments de mesure est implémentée dans ce logiciel, ce qui nous permet d’effectuer des séquences et analyser les data. Ce logiciel en langage C a été développé en 2002 d’abord à Dortmund par Prof. Langbein et Dr B. Patton et ensuite utilisé à Cardiff depuis 2007, avant qu’il ne nous soit mis à disposition en 2013 et ensuite modifié par les Dr Gilles Nogues, Jacek Kasprzak et Quentin Mermillod pour correspondre aux besoins de l’expérience sur Grenoble.

1.4.2.1 Référencement de phase

L'une des principales modifications que j'ai apportées à la programmation de l'expérience est la mise en place du référencement de phase. Le protocole que nous avons établi pour effectuer ce référencement de la phase du signal FWM utilise les impulsions d'excitation \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 . Pour tous les retards mesurés τ_{12} , avant et après l'acquisition du signal FWM à la fréquence $2\Omega_2 - \Omega_1$, nous mesurons les interférences spectrales hétérodynes à Ω_1 et Ω_2 , permettant de mesurer la phase de \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 : φ_1 et φ_2 en effectuant des interférométries spectrales. La stabilisation passive de la configuration s'avère suffisante pour maintenir la stabilité de phase pour chaque τ_{12} pendant un temps d'acquisition typique de dix secondes, comme requis ici. Si, cependant, une dérive de phase est détectée, les données supplémentaires de référence de phase sont entrelacées entre l'acquisition de FWM pour surveiller la variation de phase et pour corriger cela.

Pour illustrer les couplages dans le système sondé de quelques BQs, j'utilise une transformée de Fourier du spectre de FWM($\omega; \tau_{12}$) par rapport au délai τ_{12} . Le setup expérimental est encapsulé, fournissant une stabilisation passive de la phase lors de l'acquisition. Cependant, la relation de phase entre les signaux FWM mesurés des différentes BQs pour un τ_{12} est inévitablement perdue et ne peut être retrouvée que par une stabilisation active[15, 16], ce qui est très difficile et n'était pas implémentée jusqu'ici dans notre expérience. La connaissance de la phase FWM pour les retards τ_{12} est une condition préalable à l'exécution de la transformée de Fourier produisant le 2D FWM. Dans les travaux antérieurs[17, 18], nous avons imposé une relation de phase sur les données en choisissant une transition séparée dans le domaine spectral, agissant comme un oscillateur local, et en définissant sa phase à zéro pour tous les retards. Nous avons ensuite appliqué ce facteur de phase globalement à l'ensemble du spectre, en ajustant toutes les autres fréquences par rapport à τ_{12} , en conséquence. Une telle transformation reste justifiée, tant que la "transition de référence", en particulier n'ayant aucun couplage cohérent, est disponible dans le spectre. Ce n'est généralement pas le cas. Pour surmonter cette limitation expérimentale, nous avons conçu un protocole de post-traitement permettant de faire référence à la phase FWM, en utilisant des interférences spectrales auxiliaires de \mathcal{E}_r avec les impulsions d'excitation.

Dans la Fig 1.9.a et b, nous présentons la partie réelle spectralement résolue du signal hétérodyné à, respectivement, Ω_1 et Ω_2 . Ici, $\tau_{R2} = 3\text{ps}$ et reste fixe pendant la mesure, alors que τ_{12} (et donc aussi un retard entre \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_r , τ_{R1}) est scanné. En conséquence, φ_1 montre de fortes fluctuations, tandis que φ_2 affiche une pente de seulement 2π dans toute la séquence.

Dans l'étape suivante, nous testons les performances de la routine de correction

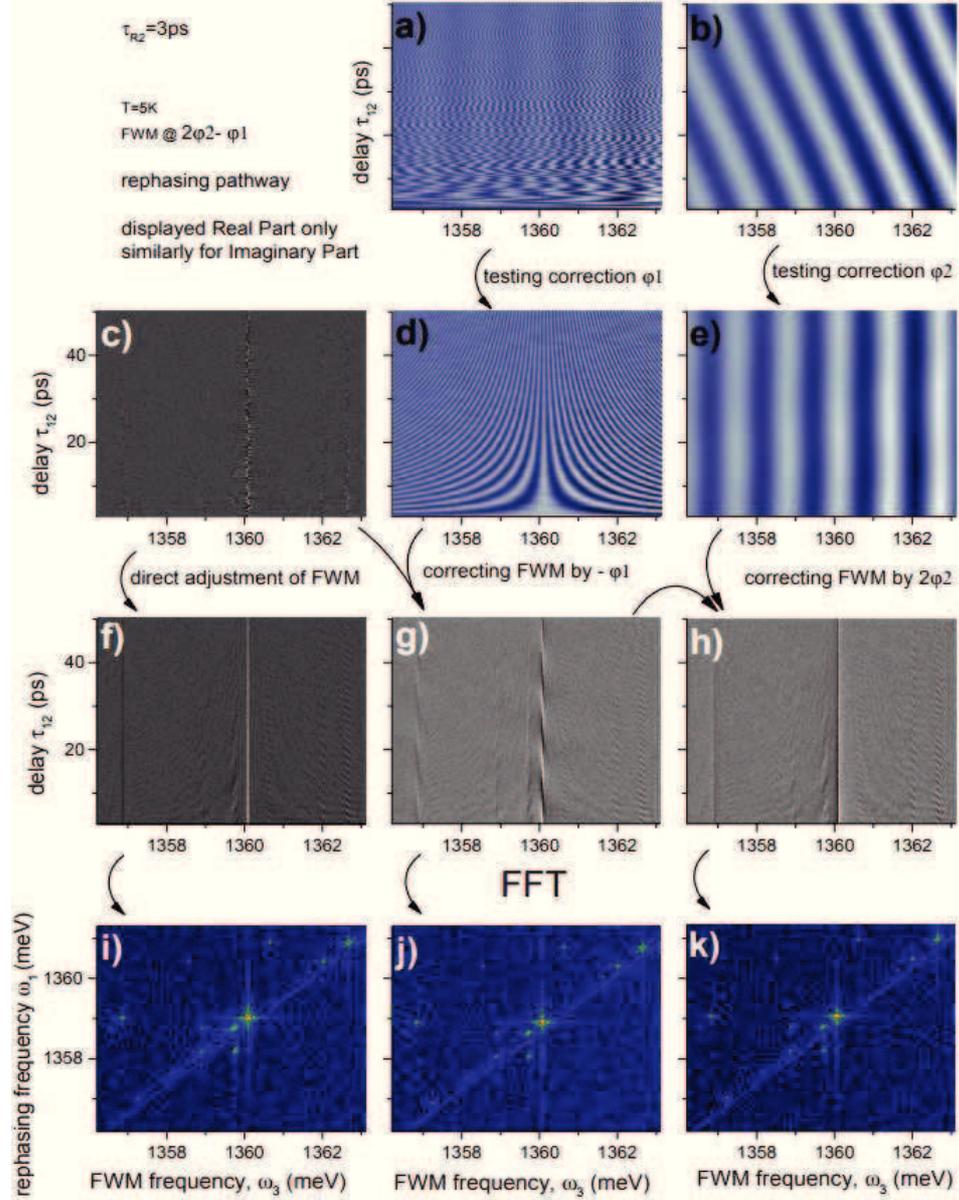


FIGURE 1.9 – (a, b, c) Signal hétérodyne à résolution spectrale à Ω_1 , Ω_2 et $2\Omega_2 - \Omega_1$ respectivement. (d, e, f) Correction de phase appliquée sur (a, b, c), respectivement. (g, h) Données FWM de correction de phase (c), en utilisant (d, e), respectivement. (i, j, k) 2D FWM récupérés à partir de (f, g, h), respectivement. Seule la partie réelle des données est affichée. La correction est appliquée de manière analogue à la partie imaginaire, qui n'est pas représentée ici. Figure tiré du Supplementary de l'article V. Delmonte *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 041124 (2017).

1.4 Présentation de l'expérience

de phase décrite précédemment. Dans les panneaux d) et e), nous voyons que φ_1 et φ_2 peuvent être alignés par rapport à une fréquence choisie d'environ 1360.1 meV. Nous imposerons maintenant cette correction qui est indépendante des données FWM montrées sur c). Plus précisément, le FWM est corrigé par les facteurs de phase $-\varphi_1$ et $2\varphi_2$, qui sont récupérés de d) et e), respectivement. La partie réelle du FWM, corrigée en phase en utilisant ce référencement externe, est indiquée dans le panneau h). La phase FWM est directement liée à celle de \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , qui sont maintenant mesurées et fournissent la trame de référence à laquelle nous synchronisons le FWM.

La précision du référencement de phase est confirmée par la formation de pics étroits dans le graphique de 2D FWM affichés dans le panneau k). À titre de comparaison, le panneau i) montre le 2D FWM obtenu après correction de la phase directement sur les données FWM.

1.4.2.2 Balayage linéaire

Afin de pouvoir réaliser les mesures sur les guides d'onde planaires, il a fallu implémenter un balayage selon un vecteur défini de l'objectif de microscope. Jusqu'à présent il était possible d'effectuer des scans que selon les axes X et Y des platines de transitions piezo-électriques, principalement pour réaliser des images bi-dimensionnelles (x,y) des échantillons. L'échantillon avec les guides d'onde planaires - qui sera présenté dans le chapitre 3 - ne pouvant pas être collé selon les axes de déplacement de l'objectif de microscope, le collage se faisant à la main, il fut nécessaire d'implémenter un scan selon un vecteur correspondant à l'orientation du guide d'onde planaires dans le cryostat.

1.4.2.3 Sondage des dynamiques initiales rapides et des temps longs

Les mesures sur les monocouches de MoSe₂ et de WSe₂ nous ont confrontés à une difficulté : la mesure de deux dynamiques sur 2 échelles de temps différentes sans dérive. Pour cela on a fait en sorte de pouvoir mesurer ces deux dynamiques lors du même scan de mesure de T_1 ou T_2 . Lors des mesures de dynamique sur des temps courts (de l'ordre de la picoseconde) on effectue une mesure avec des pas de délai linéaires $\Delta\tau_{12/23}$ puis - dans le même scan - les pas de temps deviennent exponentiels pour pouvoir mesurer les dynamiques pour les délais jusqu'à 1.3 ns.

Cette modification de programme GreCCDPlot a principalement été utile lors des imageries hyperspectrales sondant les dynamiques de décohérence.

1.4.2.4 Hiérarchie des séquences de mesure

J'ai observé qu'il fut nécessaire d'optimiser l'ordre de fonctionnement des scans notamment pour la combinaison de mesure "scan en délai + imagerie". Jusqu'à maintenant l'ordre de travail des différents scans n'était pas pensé pour effectuer une imagerie hyperspectrale tout en mesurant T_1 et T_2 . Les scans de délai sont dorénavant effectués en premier avant de changer la position des impulsions sur l'échantillon. Ce changement a permis de construire les cartes spatiales de déphasage et de temps de vie lors des séances de mesures sur les monocouches semi-conductrices.

1.4.2.5 Mise en place du scan E3-Ref

La modification majeure au setup de l'expérience fut la mise en place d'une ligne à retard supplémentaire sur le chemin optique de l'impulsion laser de référence \mathcal{E}_r que l'on voit sur la Fig 1.10. Cette implémentation permet la mesure directe de l'écho de photon donnant ainsi accès à l'élargissement inhomogène, ce qui sera présenté plus en détail dans le chapitre 2, partie 3.2.

1.4 Présentation de l'expérience

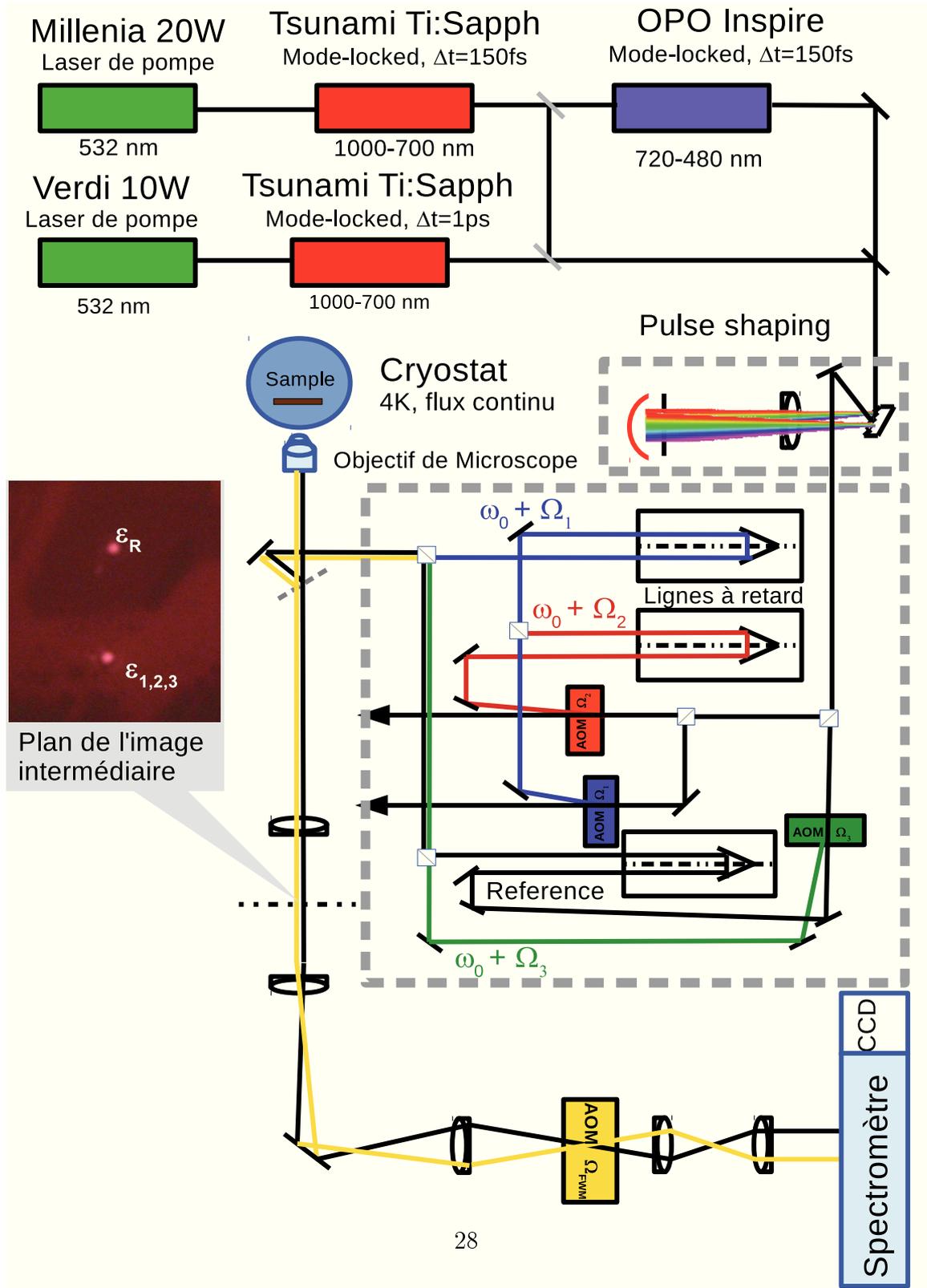


FIGURE 1.10 – Schéma global du dispositif expérimental avec le chemin optique suivi par les impulsions laser.

Chapitre 2

Mesures du signal de FWM sur des Boîtes Quantiques Uniques

Sommaire

2.1	Vers les nanostructures déterministes	30
2.1.1	Présentation des échantillons de μ -lentilles	30
2.1.2	Mesure du signal de FWM	31
2.1.3	Déphasage induit par phonons	36
2.2	Mesures du FWM sur micro-cavité planaire contenant des défauts photoniques naturels	38
2.2.1	Imagerie FWM versus Atomic Force Microscopy	38
2.2.2	Dépendance en intensité du FWM dans un système à deux niveaux	39
2.2.3	Dépendance en intensité du FWM dans un système à trois niveaux	41
2.2.4	Mesure de l'écho de photon et cohérence à 2-photons	43

Ce chapitre est consacré à l'étude des boîtes quantiques uniques par la spectroscopie FWM. Je vais sonder les caractéristiques des BQs uniques telles que l'écho de photons ou le déphasage par phonons ainsi que les dynamiques dans des systèmes à 2 ou 3 niveaux. L'utilisation de structures déterministes ainsi que non-déterministes a permis d'effectuer cette étude en augmentant le niveau de signal mesuré.

2.1 Vers les nanostructures déterministes

Grâce aux progrès technologiques dans la croissance des semi-conducteurs, les boîtes quantiques auto-assemblées offrent aujourd’hui une qualité optimale des transitions excitoniques résidentes[19] avec une efficacité d’émission proche de l’unité[20]. Les applications à venir, issues de la combinaison BQs et nanophotonique, telles que les sources de lumière quantique dans les réseaux photoniques sur puce, exigent une évolution vers un positionnement des BQ déterministe. A cet égard, la lithographie en faisceau électronique (EBL) a évolué en une technique adaptée pour la fabrication déterministe de la lumière quantique. Lorsqu’elle est combinée à une imagerie par cathodoluminescence à basse température, la EBL permet de sculpter des microlentilles au-dessus des BQ individuels, ce qui améliore l’efficacité de la collection. Ici, en utilisant la microspectroscopie FWM nous révélons des cohérences de BQs uniques dans les microlentilles déterministes réalisées par EBL in situ. Les signaux optiques obtenus dans ces structures nanophotoniques présentent un rapport signal sur bruit amélioré. Cela nous permet de déduire l’impact des phonons acoustiques sur la dynamique de cohérence des BQs individuels. En particulier, je montre que le déphasage de la ligne de zéro phonon (ZPL) de l’exciton est proche de la limite radiative dans une BQ unique à 5 K, en le distinguant de son jitter spectral.

Les phonons sont connus pour jouer un rôle crucial dans le contrôle optique des BQs. Avec l’augmentation de la température, on observe un impact croissant du déphasage induit par le phonon en raison de la formation du polaron et de l’émission des paquets d’ondes et un élargissement de la largeur homogène γ , attribuée à un couplage quadratique entre porteurs et phonons acoustiques. La microspectroscopie sur BQ unique permet d’associer le déphasage mesuré au cours de la formation du polaron avec la forme spectrale des transitions assistées par phonons, accessibles ici par photoluminescence (PL). De plus, les paramètres optiques des BQ, c’est-à-dire le déphasage, la durée de vie, les moments dipolaires, le couplage phonon, sont dans une certaine mesure moyennés dans lors de l’étude des ensembles de BQs due à une distribution stochastique de leurs formes et composition d’alliage. Ce problème est naturellement surmonté dans la spectroscopie d’une boîte quantique unique.

2.1.1 Présentation des échantillons de μ -lentilles

Les μ -lentilles fabriquées in-situ par EBL surmontent la question d’un faible rendement du fonctionnement des structures photoniques étudiées, que l’on peut avoir lors de la fabrication de ces structures sur des échantillons contenant des BQ dis-

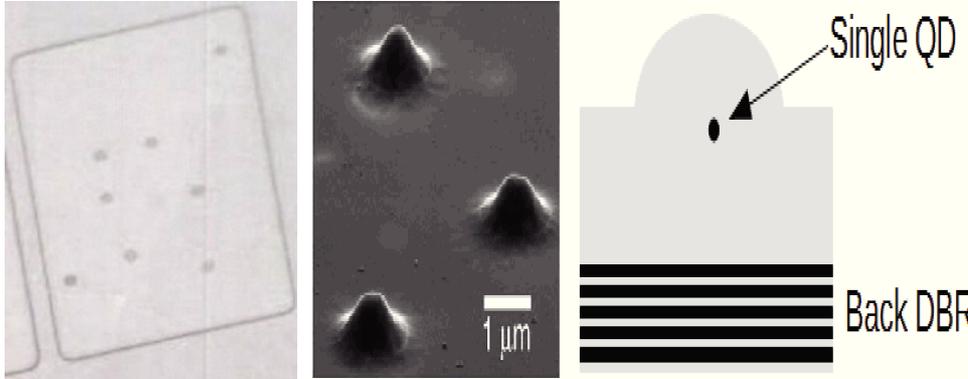


FIGURE 2.1 – **Présentation des μ -lentilles.** a) Photo d'une zone de travail l'échantillon où 8 μ -lentilles sont visibles. b) Image TEM des μ -lentilles. c) Schéma de l'échantillon avec la BQ ciblée au centre de la lentille et les réflecteurs de Braggs en-dessous.

tribuées de manière aléatoire. Les microlentilles traitées avec EBL in situ peuvent être définies de façon déterministe, spatialement adaptées aux BQs avec une précision d'alignement d'environ 30 nm et combinées à une adaptation de fréquence garantie par leur amplification d'extraction à large bande s'étendant sur une bande passante d'environ 50 nm. Des microlentilles ayant une hauteur de $0,35\mu\text{m}$ et $2\mu\text{m}$ de diamètre ont été gravées, comme décrit en détail dans la Réf.[9], de manière à créer l'amélioration du champ de mode d'excitation et de détection exactement au niveau du plan de croissance des BQs, situé entre le réflecteur de Bragg inférieur et la surface de microlentille - voir encadré sur la Fig 2.2.a. Nous utilisons des BQs en InAs obtenues par dépôt métallo-organique en phase vapeur (MOVPE). Grâce à la haute efficacité d'extraction lumineuse d'environ 30% dans nos micro-structures, nous notons régulièrement une photoluminescence BQ lumineuse, avec un taux de comptage spectralement intégré de 200 kHz en dessous de la saturation PL. À des fins de comparaison, des taux de comptage de PL jusqu'à 1 kHz sont typiquement observés dans notre configuration pour des BQ de haute qualité intégrées dans des échantillons planaires.

2.1.2 Mesure du signal de FWM

Dans ce qui suit, nous étudions la transition dominante à 1357.5 meV marquée par * dans la Fig 2.2.a. Il s'agit de minimiser les temps nécessaires pour effectuer

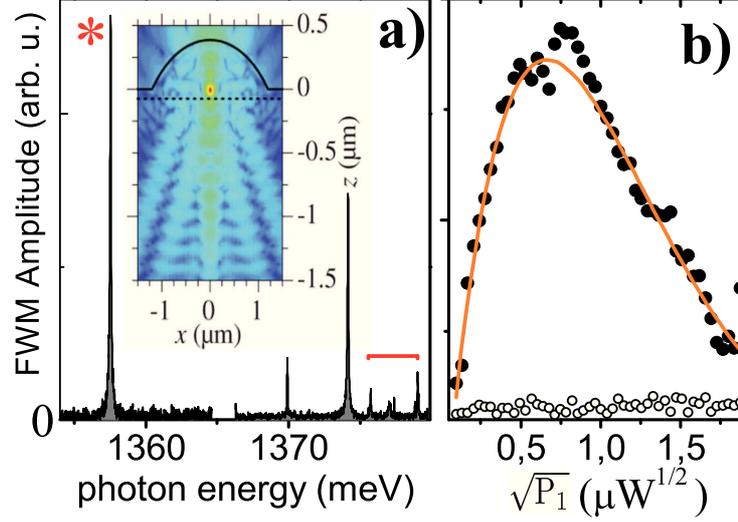


FIGURE 2.2 – (a) Amplitude FWM résolue spectralement générée par quelques excitons intégrés dans une structure de lentille. Le trion sélectionné (GX^\pm) est étiqueté avec le rouge *. La barre horizontale indique un système exciton-biexciton neutre (GXB) dans une BQ situé à la périphérie de la lentille. Encadré : Distribution calculée de l'intensité du champ proche pour la structure de la lentille, image fournie par Dr S. Rodt de TU Berlin. L'interface semi-conducteur-air est représentée par la ligne noire pleine, et les réflecteur de Bragg commence en-dessous de la ligne pointillée. (b) Amplitude FWM intégrée spectralement d'un trion dans la BQ choisie en fonction de l'aire d'impulsion $\theta_1 \propto \sqrt{P_1}$ de \mathcal{E}_1 . La ligne orange montre la dépendance d'amplitude du FWM correspondant à $|\sin(\theta_1/2)|$, tandis que les ronds blancs montrent le bruit.

les séquences de mesures du FWM et ainsi éviter les dérives. Nous n'observons pas de FWM pour les délais négatifs ($\tau_{12} < 0$), montrant qu'il provient d'une transition exciton chargée (trion) GX^\pm . Pour illustrer le couplage accru de $\mathcal{E}_{1,2}$ offert par les microlentilles, il est logique de mesurer le signal de FWM en fonction de l'aire d'impulsion $\theta_1 \propto \sqrt{P_1}$, où P_1 représente l'intensité de \mathcal{E}_1 , tandis que P_2 est fixé à $1.5 \mu\text{W}$. L'amplitude de FWM affiche une rotation de Rabi suivant la dépendance $|\sin(\theta_1/2)|$ avec le premier maximum à $P_1 = 0.75 \mu\text{W}$, correspondant à une aire d'impulsion de $\theta_1 = \pi/2$. Pour des intensités plus élevées, le signal FWM s'écarte de ce comportement.

Pour mesurer la durée de vie T_1 de la densité d'excitons, nous avons utilisé la

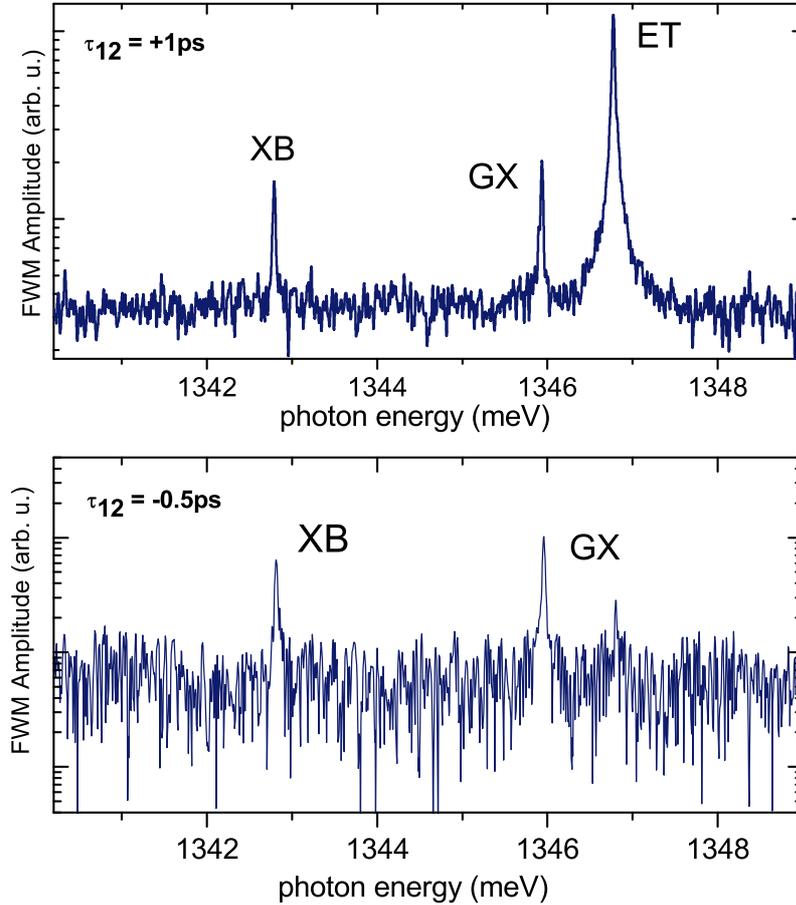


FIGURE 2.3 – **Signal de FWM venant d’une deuxième micro-lentille.** Légende des transitions optiques : ET-Trion, GX-exciton, XB-biexciton. Haut : mesure spectrale pour la BQ à délais τ_{12} positifs. Bas : mesure spectrale émis pour la BQ à délais τ_{12} négatifs.

séquence de FWM à trois impulsions, où le signal est détecté à $\omega_3 + \omega_2 - \omega_1$, en fonction du second retard τ_{23} , affiché sur la Fig 2.4. A partir de sa décroissance exponentielle nous calculons un temps de vie $T_1 = (347 \pm 12)\text{ps}$ à $T = 5\text{ K}$. Une telle durée de vie, relativement courte, comparée aux 1 ns typiquement observées dans ces structures, est attribuée à la sélectivité de la technique de FWM favorisant des BQ particulièrement brillantes avec un moment dipolaire élevé et présentant ainsi une dynamique de décroissance rapide de la population ; on s’attend à ce que les

transitions moins intenses de la Fig 2.2.a présentent un T_1 plus long.

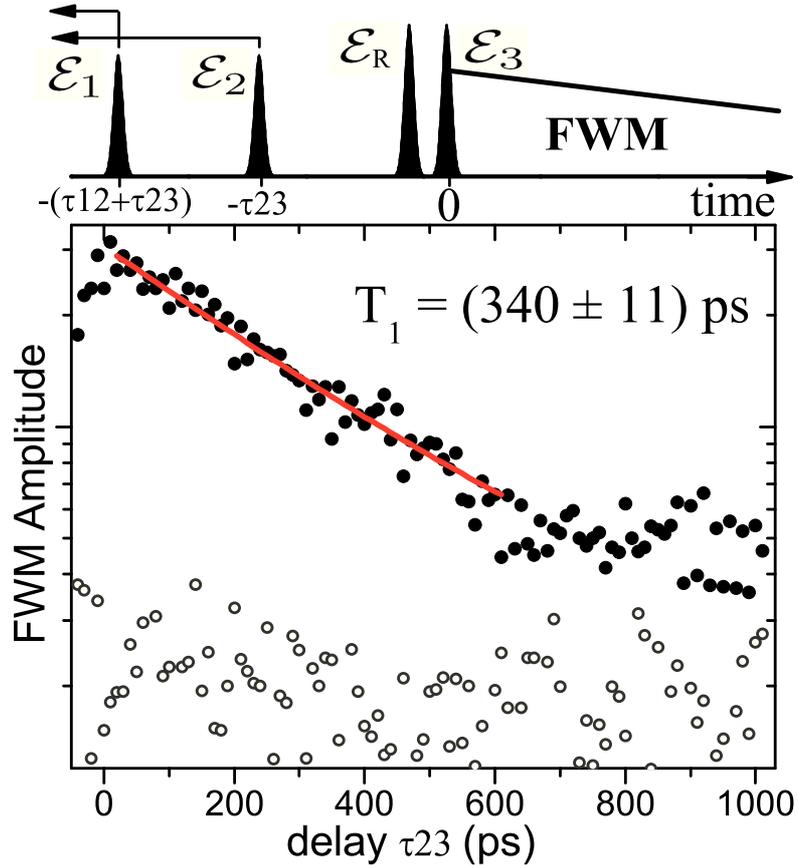


FIGURE 2.4 – (Haut) Séquence à trois impulsions utilisée pour mesurer la dynamique des populations de trions. \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , ayant un retard de $\tau_{12} = 20 \text{ ps}$, créent la population de trions et sont avancées conjointement dans le temps, de telle sorte que le FWM déclenché par \mathcal{E}_3 teste la décroissance de la population via la dépendance en τ_{23} . (Bas) Mesure donnant la durée de vie de l'exciton $T_1 = (347 \pm 12) \text{ ps}$. Le niveau de bruit est indiqué par des cercles vides.

Je vais maintenant aborder la dynamique de cohérence en fonction de la température, afin de déterminer l'impact de l'interaction avec les phonons sur le déphasage de l'exciton. Le FWM transitoire, généré dans notre expérience hétérodyne, est émis après l'arrivée de \mathcal{E}_2 . On suppose qu'il présente un écho gaussien en raison d'un écart

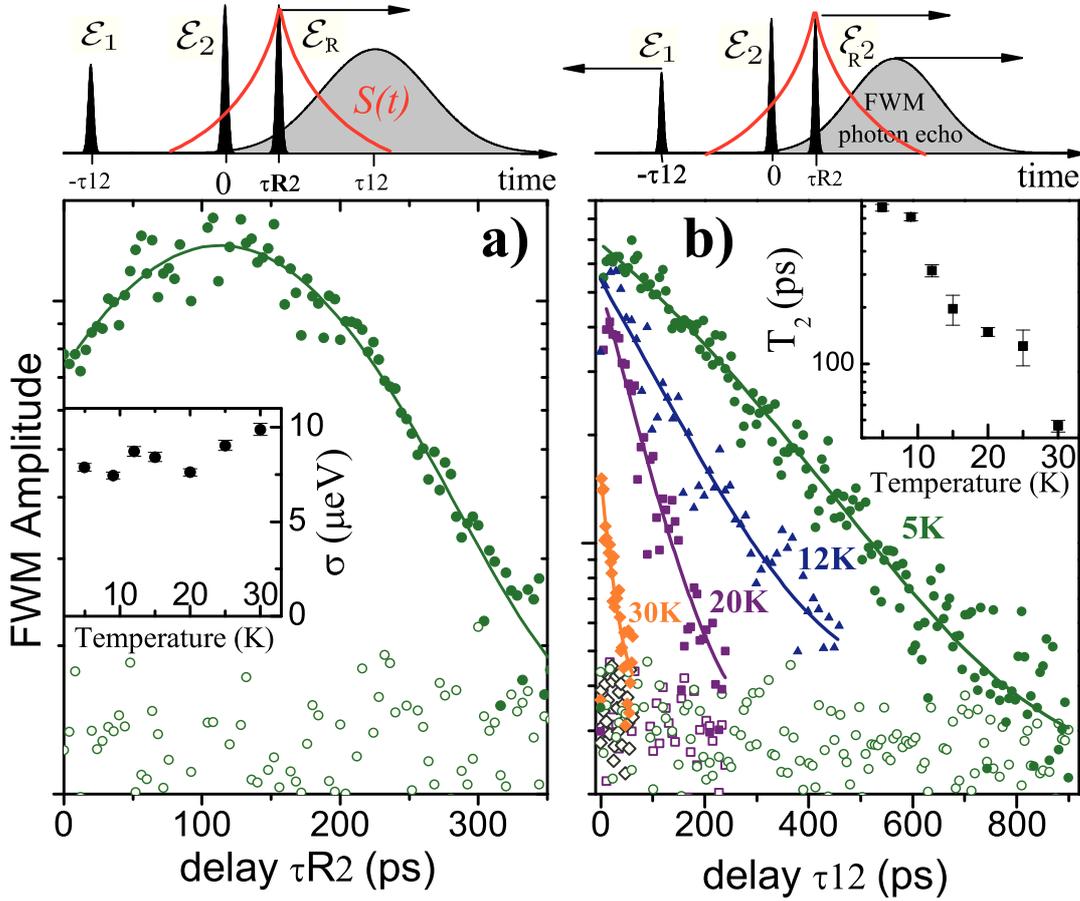


FIGURE 2.5 – a) (Haut) Séquence à deux impulsions appliquée pour sonder le profil d'écho. (Bas) Amplitude de FWM intégrée versus τ_{R2} à 5 K révélant l'écho gaussien avec une largeur temporelle donnant σ ; L'ajustement théorique est donné par la ligne pleine. Encadré : élargissement non homogène $\sqrt{8\ln(2)}\sigma$ extrait de la largeur temporelle de l'écho pour différentes températures. b) (Haut) Séquence à deux impulsions appliquée pour sonder le déphasage du trion. (Bas) Mesure de l'amplitude du FWM en fonction du retard τ_{12} , donnant une dynamique de cohérence pour différentes températures; Le fit théorique est tracé avec des lignes pleines. Encadré : Déphasage T_2 en fonction de la température.

spectral gaussien de type σ , avec le maximum à $t = \tau_{12}$ et la largeur totale temporelle à mi-maximum (fwhm) de $\hbar\sqrt{8\ln(2)}/\sigma$. Pour extraire σ , nous appliquons la

séquence à 2 impulsions représentée sur la Fig 2.5.a ; il est important de savoir que l'on maintient $\tau_{12} = 110$ ps fixe, tout en balayant le retard τ_{2R} entre \mathcal{E}_2 et \mathcal{E}_r . En tant que tel, la sensibilité temporelle $S(t)$ de l'expérience (représentée par la courbe verte sur Fig 2.5.a qui est centrée autour de \mathcal{E}_r), provenant de la résolution spectrale finie du spectromètre, est balayée par un large FWM transitoire. Le recouvrement intégré FWM entre $S(t)$ et l'écho tracé contre τ_{2R} sur la Fig 2.5.a reproduit en effet une forme gaussienne, avec le maximum attendu à $\tau_{12} = 110$ ps et $\sigma = 8.2\mu\text{eV}$. L'élargissement inhomogène mesuré (FWHM) $\sqrt{8\ln(2)}\sigma$ est tracé par rapport à la température dans l'encart, où nous constatons qu'il ne varie que marginalement dans la plage de température étudiée.

Pour extraire la vitesse de déphasage de la ZPL $\gamma = 1/T_2$, nous mesurons l'amplitude FWM intégrée dans le temps en fonction de τ_{12} . Pour un délai τ_{2R} fixe, l'écho passe par $S(t)$ en variant τ_{12} . Dans les travaux précédents[21] ceci a été compensé en corrigeant le signal dans le domaine temporel par $S(t)$. Cependant, pour un τ_{12} suffisamment grand, l'écho est généré à des moments non accessibles par $S(t)$, de sorte que le signal ne peut pas être détecté par l'interférence spectrale à cause de la résolution spectrale limitée de notre expérience. Ici, cette difficulté est surmontée en augmentant simultanément τ_{2R} vers des délais positifs quand on augmente τ_{12} , de sorte que $S(t)$ sonde la même partie temporelle de l'écho pour tout τ_{12} , comme représenté sur la Fig 2.5.b. Nous avons initialement fixé $\tau_{2R} = -70$ ps pour assurer l'ordre du temps entre \mathcal{E}_r et FWM, comme requis pour effectuer l'interférométrie spectrale. L'amplitude de FWM résultante pour plusieurs températures est présentée à la Fig 2.5.b. Après que l'écho se soit développé pour $\tau_{12} > 150$ ps, la décroissance du signal est donnée par une seule exponentielle, ce qui donne le temps de déphasage T_2 . A basse température, ce dernier atteint $T_2 \approx 1.3 T_1$, proche de la limite radiative ($T_2 = 2T_1$), malgré l'élargissement inhomogène mesurable.

Comme on le voit dans l'encart de la Fig 2.5, avec une température croissante, T_2 raccourcit rapidement en cohérence avec les mesures précédentes sur ensembles et des approches complémentaires plus récentes utilisant des techniques de corrélation de photons[22].

2.1.3 Déphasage induit par phonons

Le terme dominant dans le couplage électron-phonon dans les semiconducteurs est linéaire dans le déplacement du réseau ; c'est-à-dire qu'il est linéaire dans les opérateurs de création et d'annihilation des phonons. Pour le cas présent d'une BQ excitée à la transition d'exciton la plus basse, ce qui représente un système à deux niveaux, ceci nous amène au modèle de boson indépendant. Ce modèle, pour la

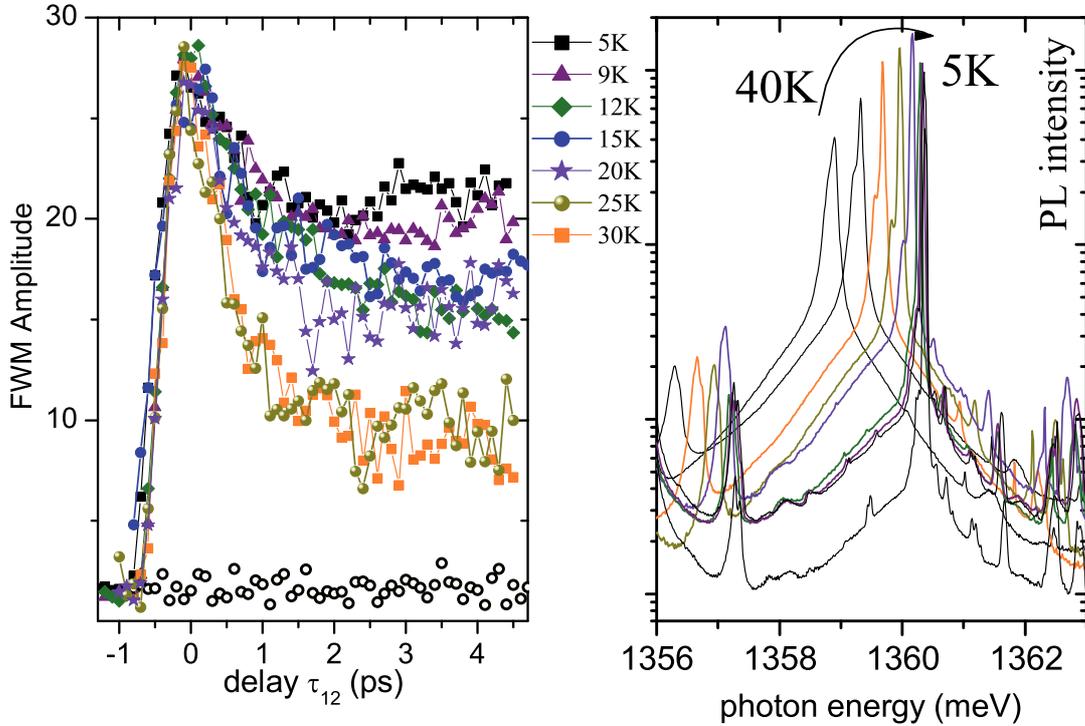


FIGURE 2.6 – a) Amplitudes FWM intégrées dans le temps produites par deux impulsions pour les retards initiaux τ_{12} . Les amplitudes FWM à différentes températures (voir légende) sont normalisées à $\tau_{12} = 0$ pour montrer le déphasage induit par les phonons. b) Spectres d'émissions PL pour différentes températures.

densité de phonons acoustiques en 3D des états, fournit une transition de la bande de phonons et une ZPL non-dégénéré. La largeur finie du ZPL et sa dépendance à la température sont expliquées par des processus de phonons, qui sont de second ordre dans les opérateurs de phonons qui peuvent provenir de transitions virtuelles vers des états excitoniques supérieurs ou d'anharmonicités de phonons, qui ne sont pas incluses dans le modèle appliqué ici. La Fig 2.5.b montre également une diminution prononcée de l'amplitude initiale de FWM à $\tau_{12} = 0$ avec une température croissante, de sorte que le signal ne peut pas être mesuré au-delà de $T=35K$. Cette diminution est attribuée au déphasage induit par le phonon provoqué par le couplage linéaire exciton-phonons, qui domine le comportement à court terme du signal.

Pour analyser cet effet, nous mesurons la dynamique de cohérence sur une échelle de temps picoseconde. Les résultats sont présentés sur la Fig 2.6. Le couplage linéaire

décrit le fait que les positions d'équilibre des ions du réseau en présence d'un exciton sont différentes de leurs valeurs en l'absence d'un exciton ; c'est-à-dire qu'un polaron est formé. Lorsqu'un exciton est généré brutalement par une impulsion femtoseconde, la formation du polaron s'accompagne de l'émission d'un paquet d'ondes de phonons parcourant le volume BQ puis le réseau environnant avec une vitesse sonore d'environ 5 nm/ps. Une fois que le paquet d'onde a quitté la BQ, les transitions assistées par phonon sont déphasées et ne contribuent plus au FWM. Dans la dépendance τ_{12} du signal FWM, cela se manifeste par une décroissance rapide sur une échelle de temps d'environ 2 ps. **On observe sur la Fig 2.5.a que la chute initiale du FWM est de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la température. Avec la température croissante, le couplage au phonon devient plus efficace et, par conséquent, déjà à $T = 30$ K, la cohérence décroît d'un facteur 5 pendant les 5 premiers ps. Ceci explique pourquoi la valeur initiale du signal représenté sur la Fig 2.6.a, où cette décomposition initiale n'est pas résolue, décroît rapidement avec des températures croissantes.**

2.2 Mesures du FWM sur micro-cavité planaire contenant des défauts photoniques naturels

2.2.1 Imagerie FWM versus Atomic Force Microscopy

Dans l'optique d'étudier plus avant les propriétés de cohérence des BQ, il fut nécessaire de rechercher une « astuce » permettant d'obtenir un très haut niveau de signal. Ceci fut obtenu sur l'échantillon de micro-cavité fourni par l'équipe de Prof. Sven Höfling à l'université de Würzburg sur lequel j'ai étudié la présence de lentilles naturelles. Dans la Fig 2.7.a et b nous montrons la topographie de l'échantillon réalisée avec la microscopie à force atomique (AFM), révélant des défauts ovales couvrant toute la surface. La microscopie électronique à balayage (SEM) d'un seul défaut présenté dans Fig 2.7.e fournit une taille latérale typique de quelques microns et une hauteur de 10 – 15 nm. Leur forme est allongée le long de la direction [110]. La répartition des défauts est aléatoire, avec une densité spatiale caractéristique de $0.1 \mu\text{m}^2$. L'imagerie hyperspectrale FWM a été réalisée sur la même zone et deux images spectrales exemplaires de cette cartographie sont présentées à la Fig 2.7.c et d pour des énergies de photons de 1359 meV et 1360 meV, respectivement. En comparant AFM avec FWM -c'est-à-dire a) avec c) et b) avec d)- on remarque que les spots spatialement localisés avec des signaux FWM intenses coïncident avec des emplacements de défauts photoniques, comme le signale les lignes pointillées. Des

2.2 Mesures du FWM sur micro-cavité planaire contenant des défauts photoniques naturels

corrélations similaires ont été trouvées lors de la corroboration de la topographie AFM avec une cartographie photoluminescente de la même zone. Ces observations indiquent que les défauts fournissent une efficacité accrue du couplage et suggèrent également que les défauts sont auto-alignés avec les BQs. Pour les mettre en évidence il fut nécessaire de faire une imagerie des BQs à l'échelle nanométrique, avec une microscopie par transmission électronique.

Afin d'élucider la raison de l'augmentation des signaux FWM aux positions des défauts photoniques, nous avons coupé l'un des défauts avec un faisceau d'ions focalisés (FIB) et scanné la section transversale avec un SEM, mesure faites par J.-F. Motte à Minatec, CEA Grenoble. Le résultat est donné à la Fig 2.7.f et montre clairement la structure en couches du réflecteur de Bragg distribué (DBR) supérieur et inférieur. La couche BQ, marquée par la ligne bleue, est située dans la zone centrale de la cavité. La ligne rouge pointillée en haut met en évidence le contour en forme de lentille du défaut à la surface. Lorsque nous suivons ce schéma plus bas dans l'échantillon nous remarquons que la déformation est effectuée dans les couches du DBR supérieur vers la couche BQ. Cette configuration microscopique de la structure photonique, sous la forme d'une déformation analogue à une lentille se propageant en direction conique vers la surface (en pointillé rouge), conduit à un couplage efficace de la lumière, comme indiqué dans des simulations effectuées dans notre équipe par Gille Nogues. Ces défauts nous permettent d'accorder les intensités d'excitation sur une large plage. Nous avons observé différents motifs spatiaux du signal FWM, lors de la variation des puissances $P_{1,2}$ de $\mathcal{E}_{1,2}$. Ceci est dû à la répartition des conditions de couplage optique réalisées par différents défauts, fournissant des aires d'impulsion différentes $\theta_{1,2}$ sur la couche BQ, lors du balayage de la surface de l'échantillon.

2.2.2 Dépendance en intensité du FWM dans un système à deux niveaux

Afin de rester dans une configuration d'un système à 2 niveaux, on applique une excitation co-circulaire afin de ne pas exciter l'état biexcitonique[21]. Lorsque je vais restreindre mes recherches à une échelle de quelques picosecondes, l'autre exciton circulairement polarisé ne contribuera pas aux signaux de FWM. Dans ce système, les rotations ordinaires de Rabi devraient apparaître, elles fournissent un outil d'étalonnage pour les aires d'impulsion.

Dans la Fig 2.8.a je présente des mesures des rotations de Rabi, en sondant le signal de FWM en fonction de θ_1 ou θ_2 et en fixant le second. **J'ai choisi d'étudier la transition fondamentale ($g\sigma^+$) de l'exciton de la BQ située dans le défaut**

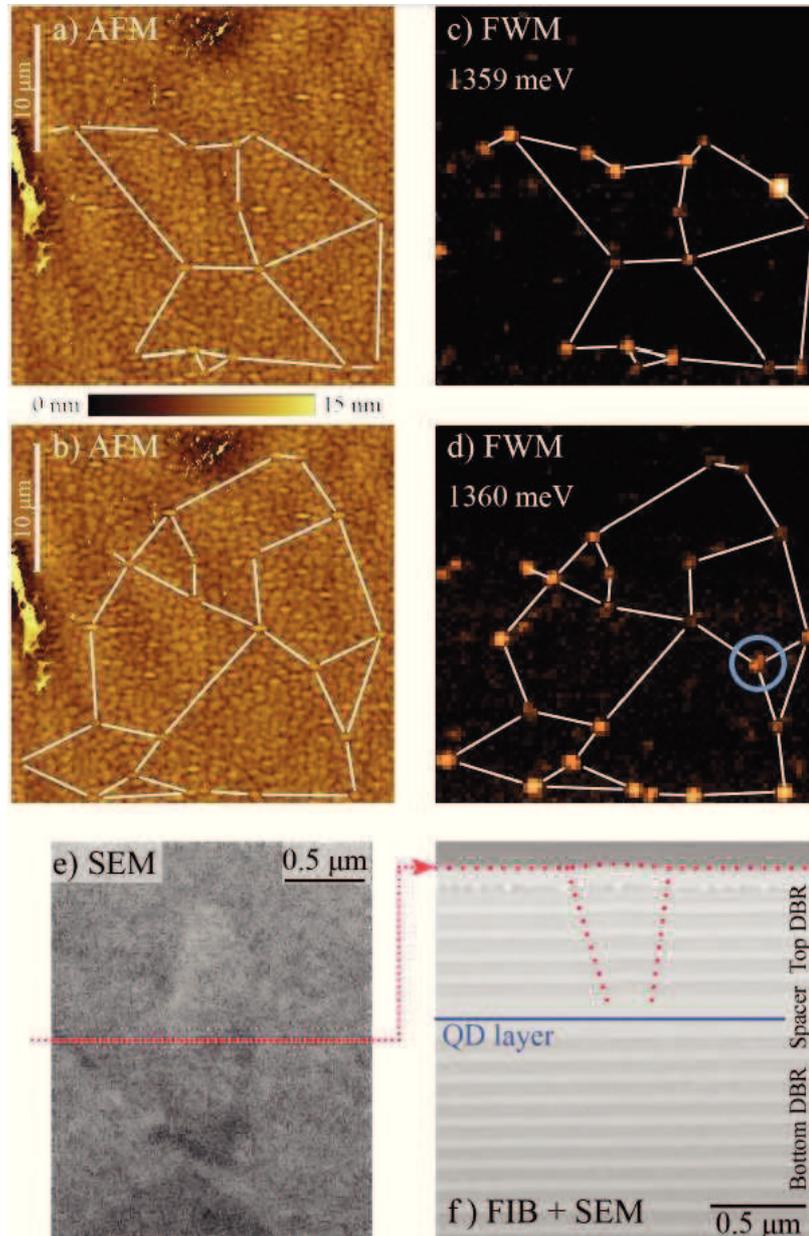


FIGURE 2.7 – **Défauts photoniques.** a,b) Microscopie à force atomique effectuée sur la microcavité à faible Q révélant un défaut photonique naturel sur la surface. c,d) Exemples d'images FWM pour deux énergies différentes. Les grilles illustrent une corrélation apparente entre AFM et FWM. $\tau_{12} = 0.2$ ps, $(P_1; P_2) = (200; 400)$ nW. e) Image par microscopie électronique à balayage (SEM) d'un défaut photonique. f) Image SEM de la section transversale d'un défaut photonique après découpe avec un faisceau d'ions focalisé (FIB) le long de la ligne pointillée en e). Le cercle bleu en d) marque la BQ utilisée pour les mesures FWM qui seront présentées plus loin.

2.2 Mesures du FWM sur micro-cavité planaire contenant des défauts photoniques naturels

marqué par le cercle bleu de la Fig 2.7.d. On voit que les rotations de Rabi mesurées sont amorties pour des aires d'impulsions croissantes, par exemple, ceci se produit en raison du couplage aux phonons.

Le fit confirme les dépendances de l'aire d'impulsion prévues. Cette mesure sert d'étalonnage de l'aire d'impulsion pour les expériences suivantes dans le système à trois niveaux. Spécifiquement, on trouve que :

$$\theta_1 = \pi/2 \Rightarrow \sqrt{P_1} \approx 13.1 \sqrt{nW} \quad (S1)$$

Jusqu'à présent, nous avons utilisé des durées d'impulsion dans la gamme de $\tau = 100\text{fs}$ pour exciter le système. Afin de pouvoir par la suite faire des mesures de déphasage induit par les phonons (PID) pour des pulses plus longs, je souhaite brièvement caractériser aussi les rotations de Rabi pour des durées de pulsations accrues. Entre $\tau = 0.4\text{ps}$ et 0.8ps on façonne les impulsions spectralement comme le montre la Fig 2.8.b, qui présente également le signal FWM de la transition $g\sigma^+$. Pour des durées supérieures à 1ps , nous employons un laser pico-seconde Ti :Saphir, au lieu d'un femto-seconde. Dans la Fig 2.8.c nous montrons maintenant l'amplitude FWM en fonction de $\sqrt{P_1}$ pour les durées d'impulsion différentes τ . Nous voyons directement que la fréquence de Rabi augmente avec la durée d'impulsion croissante, de telle sorte qu'une moindre puissance d'impulsion P_1 est nécessaire pour atteindre $\theta_1 = \pi/2$. Pour obtenir une image plus quantitative, nous avons testé les rotations de Rabi avec la dépendance attendue de $|\sin(\theta_1)|$ et extrait la fréquence de Rabi. La Fig 2.8.d résume les fréquences de Rabi ajustées en fonction de la durée d'impulsion, qui a été extraite des transformées de Fourier des spectres d'impulsions en b). Il est à noter que la durée de la plus longue impulsion a été estimée à $\tau = (3.5 \pm 0.7)\text{ps}$. Les points confirment la relation linéaire entre l'aire d'impulsion θ et la durée d'impulsion τ ; car par définition $\theta \propto \mathcal{E}_1\tau$.

2.2.3 Dépendance en intensité du FWM dans un système à trois niveaux

La dépendance à l'intensité FWM devient plus intrigante lorsqu'on va au-delà d'un système à deux niveaux. L'extension naturelle, prenant en compte l'état de biexciton (voir Fig 1.2), est de considérer le système à trois niveaux linéairement polarisé gxb dans une BQ neutre. Un tel système gxb , avec l'énergie de liaison du biexciton $\Delta = 3.6\text{meV}$, a été identifié en mesurant la dépendance de τ_{12} des signaux FWM, comme décrit dans les Réf. [10, 23]. Cette mesure a été réalisée sur la même BQ que sur la Fig 2.8, mais maintenant sous une polarisation co-linéaire alignée le long de l'un de l'axe de la structure fine **ce qui explique le battement du signal**

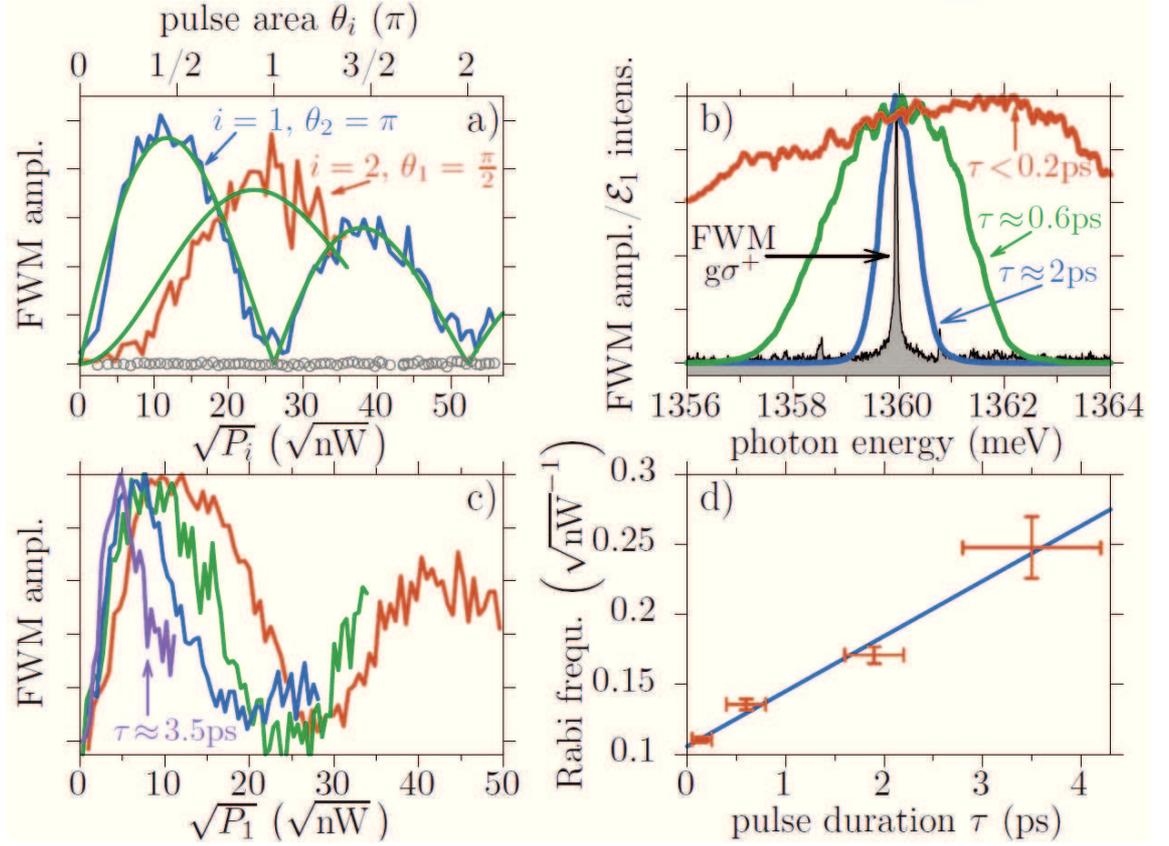


FIGURE 2.8 – **Rebond de Rabi dans un système d’exciton à 2 niveaux.** a) Amplitude FWM intégrée de manière spectrale en fonction de θ_1 et θ_2 montrant les rotations de Rabi. Mesure en bleu et orange, simulation théorique en vert effectué par D. Wigger à l’université de Münster. b) Forme spectrale des impulsions d’excitation avec des durées différentes utilisées en c) et ciblées la transition $g\sigma^+$ (zone remplie). c) L’amplitude FWM en fonction de $\sqrt{P_1}$ pour des durées d’impulsion différentes τ . La polarisation est co-circulaire pour $\mathcal{E}_{1,2}$ et $\tau_{12} = 0.2$ ps pour tous les panneaux.

2.2 Mesures du FWM sur micro-cavité planaire contenant des défauts photoniques naturels

panel	$\sqrt{P_2}(\sqrt{nW})$	$\sqrt{P_2}(\sqrt{nW})$	θ_2^{fit}
b)	15.8	0.85	0.7
c)	24.5	1.35	1.25
d)	36.1	1.95	2

TABLE S1 – Paramètres des pulses lors des mesures de Fig. 2.10.

observé pour les délais positifs. La caractérisation du système est présentée à la Fig 2.9.a. La dynamique de cohérence mesurée de gx et xb montre des battements prononcés pour $\tau_{12} > 0$, avec une période de $T_\Delta = 2\pi\hbar/\Delta$. En outre, pour $\tau_{12} < 0$ nous mesurons le signal de FWM, également fort sur les deux transitions, induit par la cohérence à deux photons entre l'état fondamental $|g\rangle$ et le biexciton $|b\rangle$. Le spectre de FWM du système est montré dans l'encart de la Fig 2.10, ce qui confirme l'énergie de liaison Δ entre les deux transitions.

Dans la Fig 2.10.b-d nous présentons les amplitudes mesurées FWM de gx (vert) et xb (orange) et les simulations correspondantes (bleu) en fonction de $\sqrt{P_1}(\theta_1)$ pour $\sqrt{P_2}(\theta_2)$ fixé. Notons que seulement dans le régime $\chi^{(3)}$, c'est-à-dire pour les petites aires d'impulsions, nous récupérons que le signal gx est deux fois plus fort que le xb. L'amplitude FWM présente des oscillations sur les deux transitions gx et xb. Mais les rotations de Rabi générées dépendent fortement de $\sqrt{P_2}(\theta_2)$ et sont plus complexes que dans le cas d'un système à deux niveaux présentées sur la Fig 2.8. La comparaison des données mesurées avec les courbes simulées nous donne un excellent accord. Pour les simulations, nous avons choisi $\tau_{12} = 0$ et ajouté une décroissance exponentielle pour la dépendance en θ_1 dans les équations. Pour donner une comparaison quantitative entre les intensités d'impulsion dans l'expérience et les aires d'impulsion dans la théorie, nous résumons les paramètres cruciaux dans Tab.S1.

A travers les trois valeurs produites, nous avons trouvé un accord raisonnable entre l'expérience et la théorie - dont les calculs ont été faits par Daniel Wigger de l'université de Münster en Allemagne.

2.2.4 Mesure de l'écho de photon et cohérence à 2-photons

Lorsque l'on mesure la dynamique de cohérence pour $\tau_{12} > 0$, il existe une conjugaison de phase entre \mathcal{E}_1 et FWM. En raison du rephasage, le FWM d'un système élargi de manière inhomogène a une forme gaussienne, avec un maximum à $t = \tau_{12}$ et une largeur temporelle inversement proportionnelle à l'élargissement inhomogène spectral sondé, comme introduit dans le chapitre précédent. Il est important de rap-

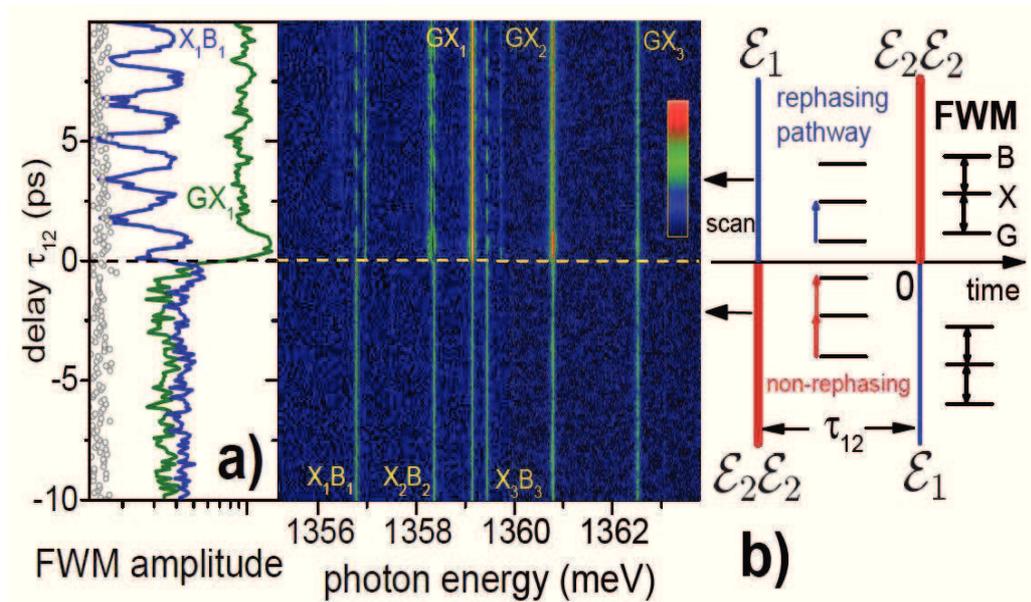


FIGURE 2.9 – Mécanismes de création du FWM dans un système à trois niveaux. a) Mesure typique de l’amplitude de FWM en fonction de τ_{12} sur quelques BQ de InAs intégrées dans une microcavité à faible Q. Les intensités \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 de (150 ; 600) nW correspondent à des aires d’impulsions d’environ $(0.4\pi, 0.8\pi)$, significativement au-delà de la limite du $\chi^{(3)}$. Les retards τ_{12} positifs (négatifs) correspondent à des voies FWM de rephasage (de non-rephasage) du FWM, comme représenté sur le coté.

2.2 Mesures du FWM sur micro-cavité planaire contenant des défauts photoniques naturels

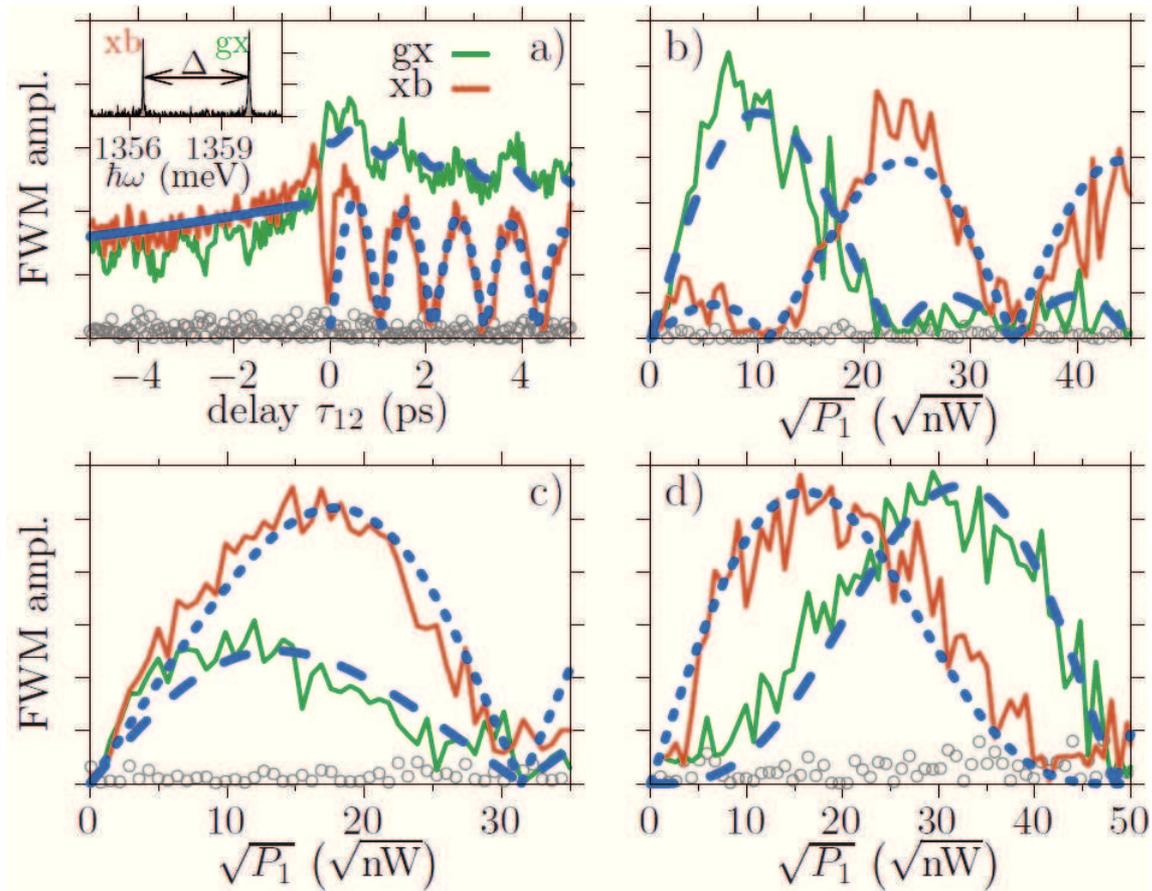


FIGURE 2.10 – **Rebond de Rabi dans un système d’exciton à 3 niveaux** a) Le système gxb identifié par sa dynamique de cohérence par la dépendance τ_{12} du signal de FWM sous polarisation co-linéaire. b, c, d) Les amplitudes de FWM mesurées et calculées en fonction de $\theta_1 \approx \sqrt{P_1}$ pour θ_2 fixé, respectivement $P_2 = (250, 600, 1300)$ nW. La BQ est le même que dans la Fig 2.8.

peler que l'amplitude d'un tel écho du photon n'est pas sensible à l'élargissement inhomogène, alors que l'élargissement homogène est sondé à travers la dépendance en τ_{12} .

Au niveau des transitions individuelles, la largeur inhomogène σ est accumulée en raison d'une instabilité spectrale résiduelle dans la mesure moyenne dans le temps [10, 24, 9]. Pour σ dans la gamme μeV , ce qui est le cas même pour les systèmes de BQ de haute qualité, la largeur de l'écho devient comparable ou supérieure à la sensibilité temporelle, donnée par la résolution du spectromètre $S(t)$ (ici environ 120 ps). Pour démontrer la formation d'un tel écho [9], on scanne le retard τ_{R2} , entre \mathcal{E}_r et \mathcal{E}_2 , pour trois différents τ_{12} , comme le montre la Fig 2.11. L'écho est complètement formé uniquement pour $\tau_{12} = 200\text{ps}$, de sa largeur (FWHM) $t_\sigma = \hbar/\sigma = (214 \pm 33)$ ps j'extrais l'élargissement inhomogène $8\ln(2)\sigma = 8\ln(2)\hbar/t_\sigma = (17 \pm 3)\mu\text{eV}$.

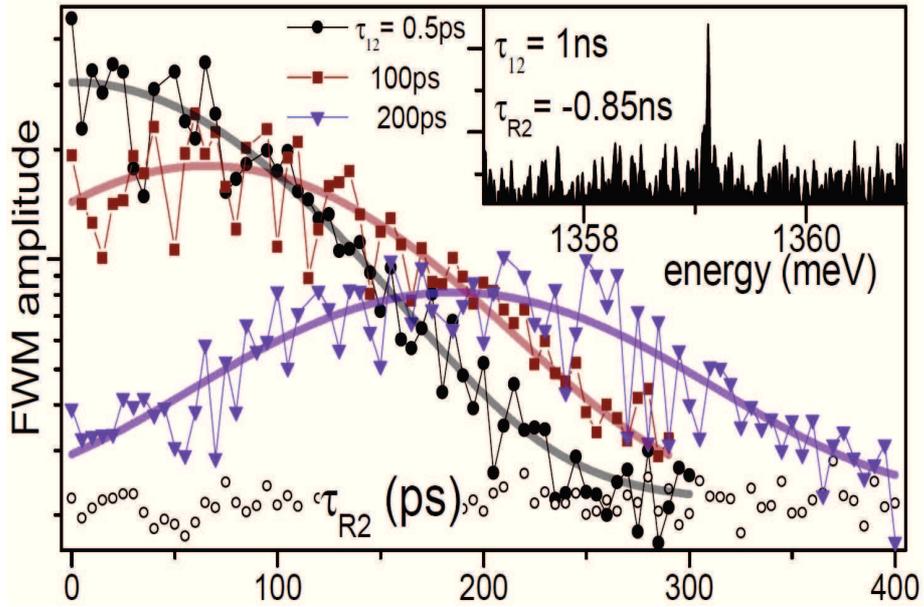


FIGURE 2.11 – Formation de l'écho de photon sur l'exciton d'une BQ unique mesuré en fonction du délai entre \mathcal{E}_2 et l'impulsion de référence \mathcal{E}_r . Mesure de l'amplitude du signal de FWM en fonction du délai τ_{R2} , délai entre l'impulsion de référence \mathcal{E}_r et \mathcal{E}_2 , pour différentes valeurs de $\tau_{12} = 0.5\text{ps}$ (noir); 100ps (rouge); 200ps (violet). La largeur temporelle de l'écho nous donne l'élargissement inhomogène σ . Mesures complémentaires à la Fig 2.5.

Cependant pour les mesures avec $\tau_{12} < 0$ il n'y a pas de strict conjugaison de phase

2.2 Mesures du FWM sur micro-cavité plane contenant des défauts photoniques naturels

entre la cohérence à deux-photons et le signal de FWM, ainsi l'écho de photon est absent dans cette configuration. Dans la Fig 2.12.c, je montre deux cartes de FWM en fonction de t et τ_{12} faites sur les transitions Gx_1 et x_b . Quand τ_{12} est augmenté vers les valeurs négatives, la décroissance du signal de FWM devient plus importante, signalant le caractère non-rephasant du signal.

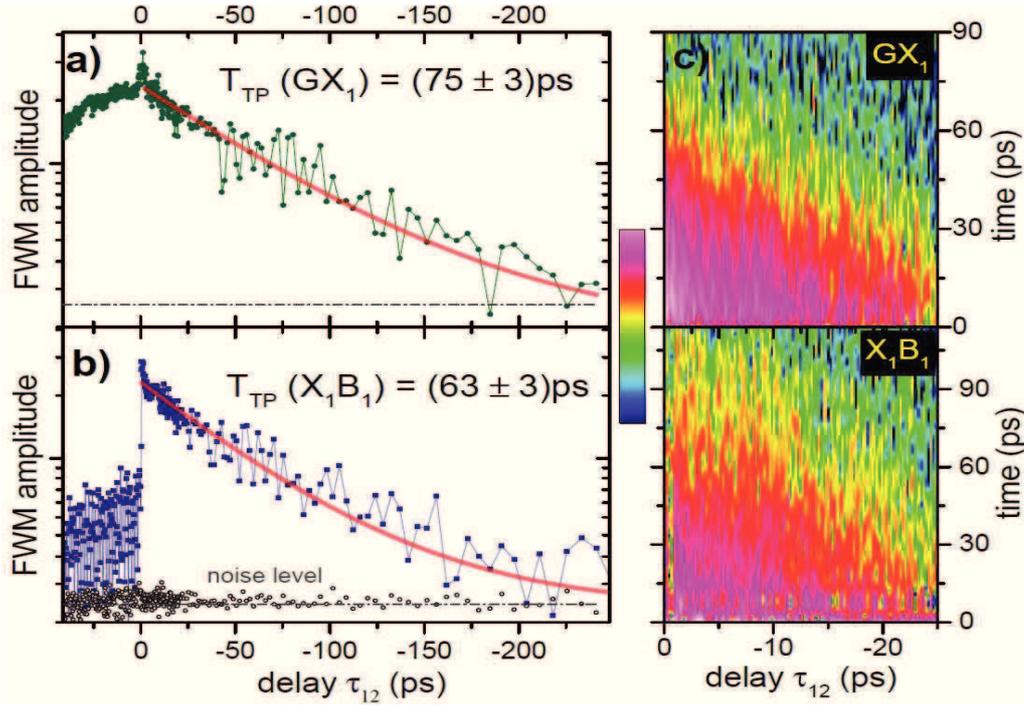


FIGURE 2.12 – Dynamique de cohérence à deux-photon et le déphasage à deux-photon de Gx_1 et X_1B_2 . Mesures faites dans une configuration pour laquelle $\tau_{12} < 0$.

En utilisant la technique du référencement de phase présentée dans le chapitre précédent et en la combinant aux mesures que je viens de présenter, on peut effectuer la spectroscopie FWM bi-dimensionnelle des BQs pour des délais positifs et négatifs. Ceci nous a permis de mettre en évidence un couplage cohérent entre deux BQs, dont les mesures et les discussions sont présentées dans l'article "*Coherent coupling of individual quantum dots measured with phase-referenced two-dimensional spectroscopy : Photon echo versus double quantum coherence*" mis en annexe.

Chapitre 3

Utilisation des guides d'onde pour le contrôle cohérent des Boîtes Quantiques Uniques

Sommaire

3.1	De l'excitation locale à l'excitation à distance	50
3.2	Présentation des trompettes photoniques	51
3.3	Mesure des dynamiques de cohérence et de population dans les trompettes	52
3.4	Propagation du signal des BQs dans un guide d'onde unidimensionnel	55
3.4.1	Présentation de l'échantillon de guide d'onde unidimensionnel	55
3.4.2	Imagerie 1D des guides d'onde unidimensionnel	56
3.4.3	Mesure de la propagation du signal émis par les boîtes quantiques	58
3.4.4	Mesure du signal de FWM d'une boîte quantique dans un guide unidimensionnel	59

Dans ce chapitre, je vais montrer que l'on peut utiliser les guides d'onde pour améliorer considérablement la réponse non-linéaire des BQs individuelles sur une large gamme spectrale. L'idée initiale est d'utiliser des fils photoniques, initialement introduits pour réaliser des sources lumineuses de lumière quantique[25], comme guides d'onde. Cette configuration permet une étude approfondie des propriétés de cohérence des excitons confinés dans les BQs de InAs auto-assemblés grâce au grand rapport signal-sur-bruit. Dans le chapitre précédent, j'ai montré que bien que ces

émetteurs possèdent une force d'oscillateur modérée, il est possible d'en extraire du signal de FWM à l'aide de μ -lentilles ou bien de μ -cavités.

3.1 De l'excitation locale à l'excitation à distance

Le prochain défi est d'effectuer le contrôle non local et cohérent à longue portée entre deux émetteurs individuels. Le principe de la mesure, montré sur la Fig 3.1, est le suivant : on crée la cohérence dans l'exciton source dans une première BQ avec \mathcal{E}_1 . Le signal de cohérence libéré par l'exciton source se propage vers l'exciton cible, qui doit être en résonance avec l'exciton source, créant ainsi une superposition cohérente dans la BQ cible. Enfin avec \mathcal{E}_2 , nous générons un signal de FWM depuis l'exciton cible grâce à la cohérence reçue de l'exciton source.

Le premier pas vers cela est de mesurer le FWM en utilisant le champ propagatif à travers quelques dizaines de micromètres de matériau et la meilleure structure disponible pour démontrer cela est la trompette photonique ; car l'injection du champ d'excitation se fait en haut de la structure tandis que la BQ se situe à $20\mu\text{m}$, en bas de la trompette. De plus, le FWM est émis aussi dans le mode propagatif et facilitant ainsi la collection vers la détection. Ces premiers résultats nous ont permis de tenter des mesures sur des guides unidimensionnels.

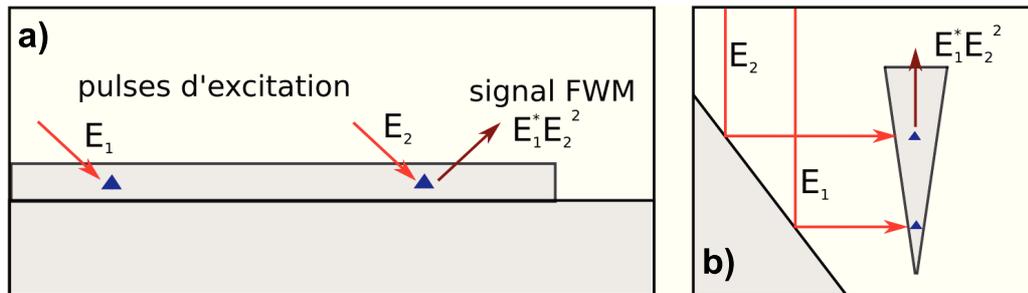


FIGURE 3.1 – Schéma d'explication du contrôle cohérent à longue portée entre 2 BQs. a) Principe de la mesure dans un guide d'onde unidimensionnel. Les impulsions d'excitation arrivent par le dessus. b) Principe de la mesure dans une trompette photonique. Les impulsions d'excitation doivent arriver par le côté.

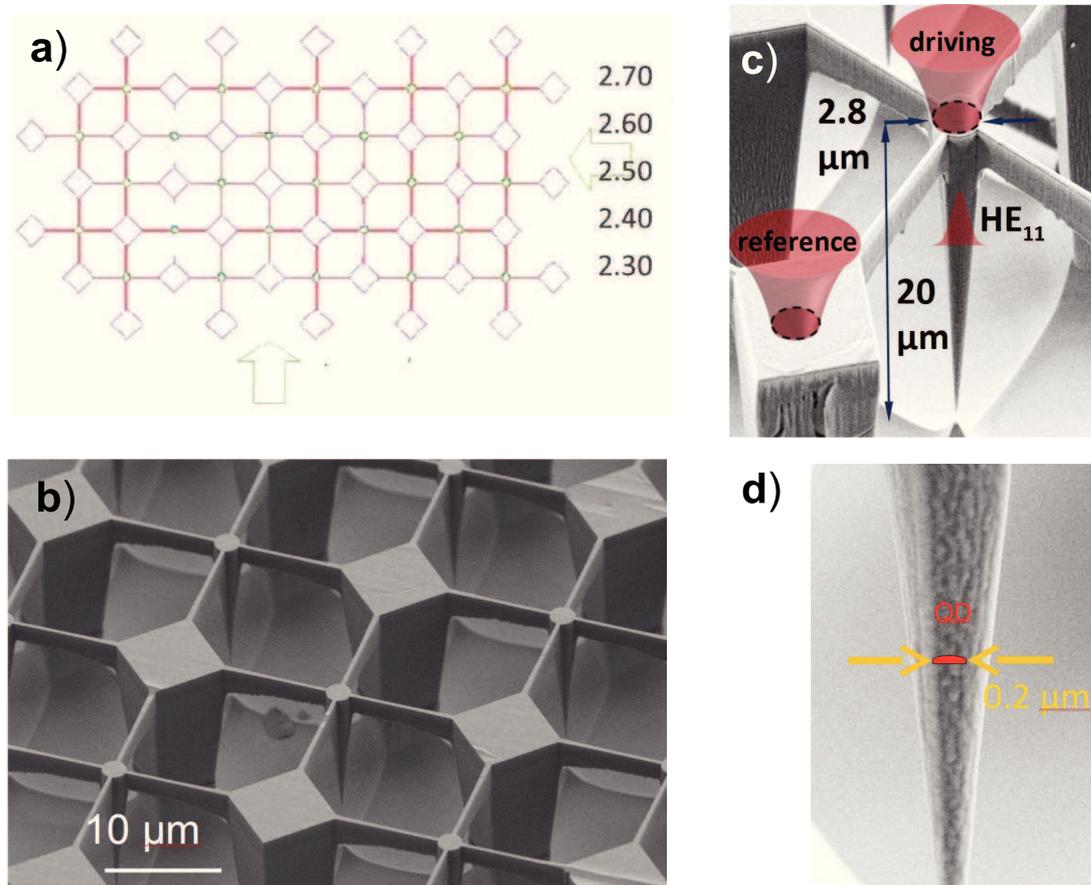


FIGURE 3.2 – **Présentation de l'échantillon d'un champ de trompette photonique.** a) Schéma d'un champ de trompette avec les trompettes reliées aux piliers auxiliaires. Les nombres sur le côté correspondent aux diamètres en micromètre de la facette supérieure. b) Image MEB d'un champ de trompette. c) Image MEB d'une trompette avec les dimensions de longueurs et largeurs représentées. d) Image MEB sur le bas d'une trompette.

3.2 Présentation des trompettes photoniques

L'antenne optique, représentée sur la Fig 3.2.c, est une trompette photonique de GaAs suspendue, qui est ancrée sur des piliers carrés — visibles sur Fig 3.2.a et b — pour une meilleure stabilité mécanique. Cet échantillon a été fabriqué au CEA Grenoble par Julien Claudon, Tomek Jakubczyk et Jean-Michel Gérard. Le pulse

de référence \mathcal{E}_r est placé sur le pilier carré afin d'assurer le même plan focal pour le signal de référence. Les impulsions d'excitation $\mathcal{E}_{1,2,3}$ sont centrées sur la facette supérieure circulaire. Grâce au profil presque gaussien du mode guidé fondamental (HE11), les faisceaux de transmission gaussiens de tailles adaptées sont transmis à la section conique avec des pertes négligeables.

Sur l'axe de la trompette, l'amplitude du champ électrique augmente comme $\sqrt{n_g/S_{eff}}$, avec n_g l'indice de groupe et S_{eff} la surface du mode effectif. L'amélioration du champ atteint un maximum à la position de la BQ, lorsque le diamètre du guide d'onde est réduit à $0.25\mu\text{m}$, principalement en raison du confinement optimal du mode longitudinal, assisté par un léger effet de lumière lente. Par rapport à une BQ intégrée dans GaAs massif, un facteur de ~ 100 est gagné sur l'amplitude globale $\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2\mathcal{E}_3$, qui génère le FWM. À l'inverse, l'efficacité de collection du signal de FWM généré par la BQ augmente d'environ 1% à 45%. En conséquence, le FWM est récupéré avec un rapport signal/bruit amélioré d'un facteur de $\sim 4 * 10^3$. C'est un mécanisme similaire aux μ -lentilles mais, encore une fois, dans cette structure nous avons une séparation entre l'injection du champ et la création du FWM, ainsi qu'une propagation du FWM à travers le guide d'onde. Enfin, comme pour les μ -lentilles, ces structures de guides d'onde photoniques non résonants fournissent naturellement une grande bande passante d'opération (supérieure à 70 nm).

Les spectres de PL et de FWM sont représentés sur la Fig 3.3. Les raies d'émissions correspondent à des transitions excitoniques individuelles. Après avoir vérifié les règles de sélection de polarisation FWM[17], les résonances GX et XB sont reconnues de manière non équivoque en tant que transitions d'état fondamental-exciton et exciton-biexciton, hébergées par une première BQ. Notez l'énergie de renormalisation du biexciton est négative : $\Delta \simeq -1$ meV, ce qui indique une petite étendue spatiale des fonctions d'ondes de deux complexes et donc leur petit μ . ET est attribué à un exciton chargé (trion), hébergé par une BQ différente[10].

3.3 Mesure des dynamiques de cohérence et de population dans les trompettes

Une des premières applications de l'augmentation de la collection du signal de FWM dans cette structure fut une étude approfondie de la dynamique de la cohérence et de la population des transitions individuelles excitons confinées dans une BQ – une tâche qui est pertinente pour toutes les applications de ce système aux technologies de l'information quantique. Je montre sur la Fig 3.4.a la dynamique de cohérence des transitions GX et XB présentes dans la BQ. Sachant que ces mesures

3.3 Mesure des dynamiques de cohérence et de population dans les trompettes

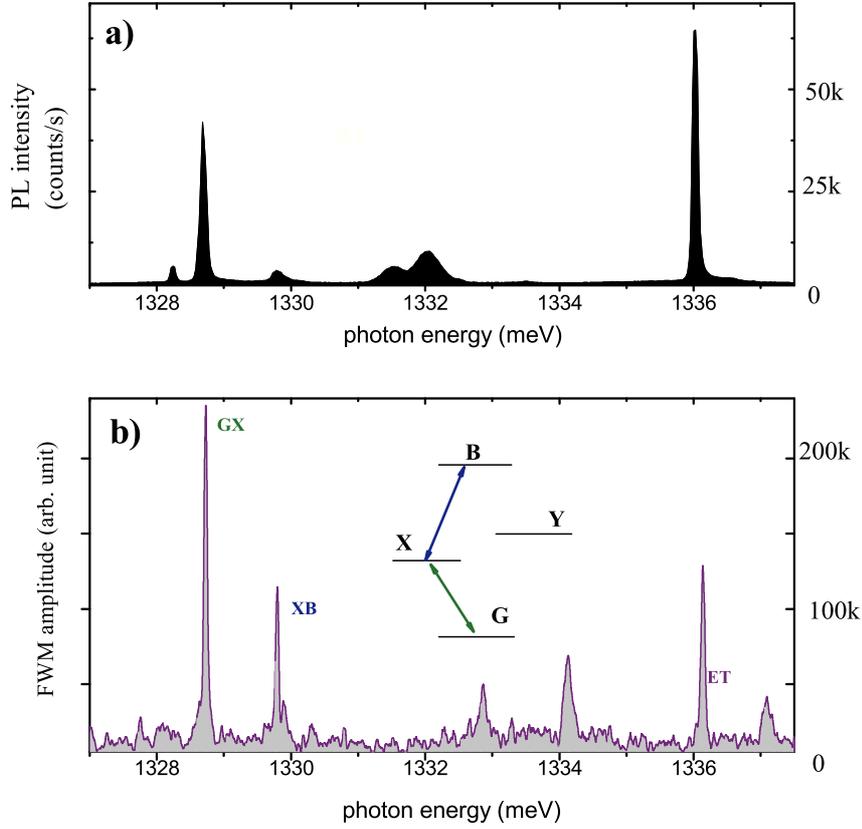


FIGURE 3.3 – **Extraction du signal émis par une BQ dans une trompette photonique.** a) Spectre de Photoluminescence. b) Spectre de FWM.

ont été effectuées avant la mise en place d'une ligne à retard sur le chemin optique de l'impulsion de référence \mathcal{E}_r , nous n'arrivons pas à observer le signal de cohérence au-delà de 200ps. En plus, on voit un développement de l'écho de photon pour les délais initiaux (0-50ps). Cette dynamique est due à la formation de l'écho de photon provoqué par une errance spectrale, qui agit comme une source d'élargissement inhomogène (comme expliqué dans les chapitres 1 et 2).

En fittant ces courbes, on obtient un temps de déphasage $T_2 = (0.66 \pm 0.05)\text{ns}$, en accord avec les mesures effectuées sur les ensembles[26]. En outre, les données révèlent un élargissement inhomogène gaussien, caractérisé par une largeur à mi-hauteur $\sigma = (10 \pm 4)\mu\text{eV}$. J'ai extrait cette mesure en ayant 2 paramètres libres (σ et T_2) lors du fit du signal de cohérence, ce problème a par la suite été surmonté en implémentant

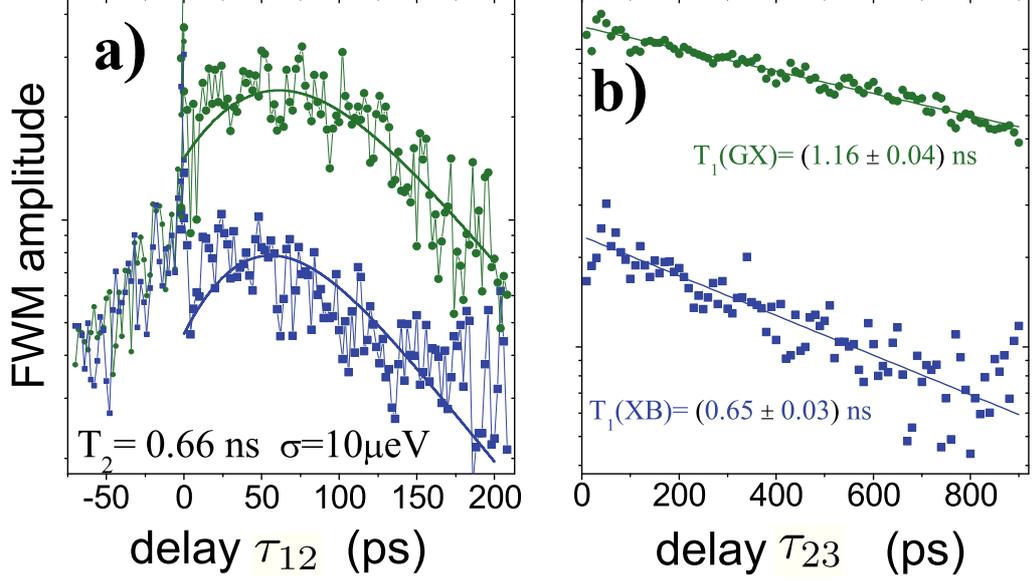


FIGURE 3.4 – **Mesure des dynamiques de cohérence et population pour GX et XB.** a) Mesure de l’amplitude de FWM en fonction du délai τ_{12} et le fit des données permettant de déterminer $T_2 = 0.66$ ns et $\sigma = 10 \mu\text{eV}$. b) Mesure de l’amplitude de FWM en fonction du délai τ_{23} et le fit des données permettant de déterminer $T_1(\text{GX}) = 1.16$ ns et $T_1(\text{XB}) = 0.66$ ns.

le délai τ_{R3} permettant de mesurer directement l’élargissement inhomogène, comme montré dans le chapitre précédent.

L’évolution de la population est montrée dans Fig 3.4.b, où je montre le signal de FWM émis par GX et XB. Le temps de vie T_1 extrait pour chacun est, respectivement, $T_1(\text{GX}) = (1.16 \pm 0.04)$ ns et $T_1(\text{XB}) = (0.65 \pm 0.05)$ ns, ce qui est proche de la limite théorique de $T_1(\text{GX}) = 2T_1(\text{XB})$ [27]. La comparaison des mesures de cohérence et de population montre que les transitions étudiées ne sont pas limitées radiativement. Pour GX, T_2 est 3.5 fois plus petit que $2T_1$ et ce facteur est réduit à 2 pour XB, qui présente une décroissance plus rapide de la population. De plus, une errance spectrale significative est présente.

Ces bruits de haute et de basse fréquence sont susceptibles d’être principalement causés par les fluctuations de charges piégées - situées près de la BQ, principalement dans les parois du fil, mais aussi dans l’environnement immédiat. Alors que d’autres recherches sont nécessaires pour élucider ce point, l’application d’un champ électrique continu sur la BQ pourrait aider à réduire cette errance ; ce type de structure a aussi

prouvé son utilité pour l'optomécanique[13]. Le principal défaut de cet échantillon est l'apparition d'un effet incontrôlable de chargement électrique des BQs ou bien un effet de bleaching (dégradation de la réponse optique sous une excitation résonante). Cela pose un problème de stabilité des BQs, les transitions optiquement actives pouvant disparaître d'une session de mesures à l'autre.

3.4 Propagation du signal des BQs dans un guide d'onde unidimensionnel

Une fois prouvé l'intérêt des guides d'onde pour la mesure du signal de FWM, je vais maintenant présenter le deuxième pas vers le contrôle cohérent à longue distance de 2 BQs : la mesure du signal de FWM dans un guide d'onde unidimensionnel. Ce deuxième pas avec le guide d'onde unidimensionnel est important, car il sera nécessaire de séparer spatialement la détection et les pulses d'excitation. Ce qui est très difficile à mettre en place avec l'échantillon de trompette, car il serait nécessaire d'utiliser une excitation par le côté.

3.4.1 Présentation de l'échantillon de guide d'onde unidimensionnel

L'échantillon du guide d'onde unidimensionnel représenté dans la Fig 3.5.a a été gravé par la même équipe que les trompettes photoniques au CEA Grenoble. Cet échantillon est composé de cinquante-deux guides unidimensionnels dont la longueur est 3.2mm et la largeur varie entre 300nm et 3 μ m. La grande partie plate au-dessus du guide d'onde (visible sur la Fig 3.5.a) est là pour y poser le pulse de référence qui sinon n'aurait pas le même focus que les pulses d'excitation et perturberais l'interférométrie. Afin d'avoir une idée des modes de guidage, l'indice effectif à l'intérieur du guide d'onde a été simulé par Gilles Nogues de l'Institut Néel à Grenoble. Les deux paramètres qui ont été pris en compte sont la largeur et la hauteur du guide, comme présenté dans la partie gauche de la Fig 3.5.b.

Les conclusions que l'on a pu tirer de ces simulations sont que le guidage du signal est possible en gravant jusqu'à la cavité, sans graver la cavité elle-même, ainsi que le mode de guidage monomode est présent pour une largeur de guide entre 500-800nm. Sachant que les pertes de fuites augmentent pour les petites largeurs de guides, la largeur recommandée pour les guides est autour de 800-850nm. La partie droite de la Fig 3.5.b montre la simulation guidage pour une hauteur de gravure de 500nm et une largeur de 1200nm.

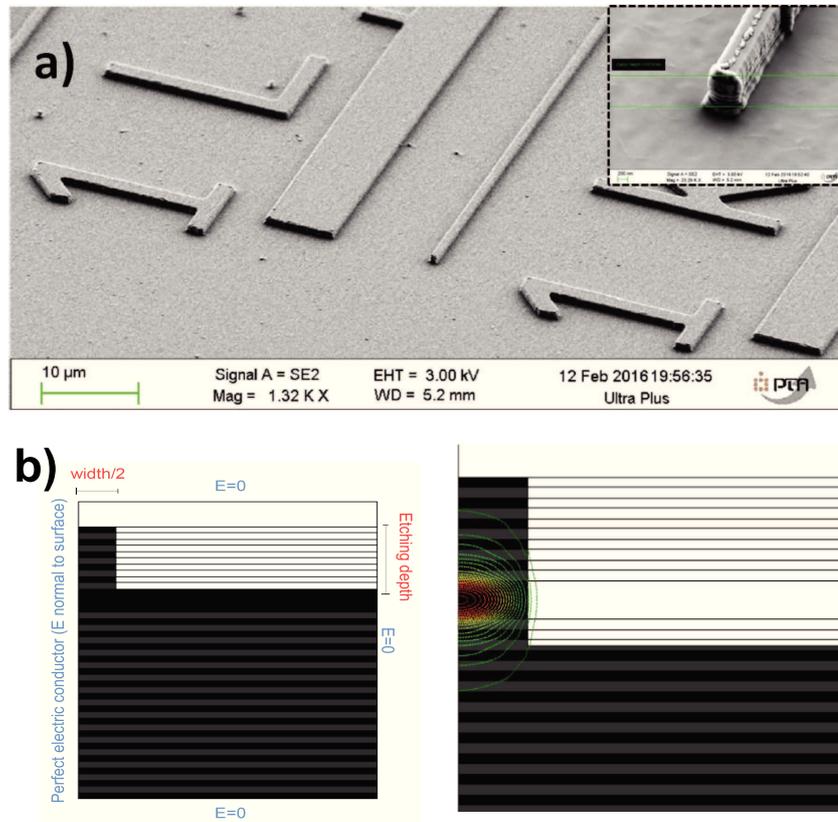


FIGURE 3.5 – Présentation de l'échantillon de guide d'onde unidimensionnel. a) Image MEB du début du guide d'onde de largeur $1.2\mu\text{m}$. b) A gauche, image des conditions des simulations ComSol effectuées pour calculer l'indice effectif et le guidage dans les guides d'onde unidimensionnels. Les paramètres ajustables sont la hauteur et la largeur de gravure. A droite, image du résultats des simulations ComSol pour une hauteur de 500nm et une largeur de 1200nm .

3.4.2 Imagerie 1D des guides d'onde unidimensionnel

Pour commencer les mesures sur cet échantillon, j'ai effectué une imagerie 1D de l'émission PL des BQs dans les guides unidimensionnels pour différentes largeurs de guides. Cette imagerie fut effectuée en utilisant le balayage linéaire présenté dans le Chapitre 1, "Développement de la programmation". Le but des ces imageries fut de connaître la densité de BQs à l'intérieur des guides ainsi que la proportion de BQs en résonance pouvant permettre d'effectuer un contrôle cohérent à longue distance.

3.4 Propagation du signal des BQs dans un guide d'onde unidimensionnel

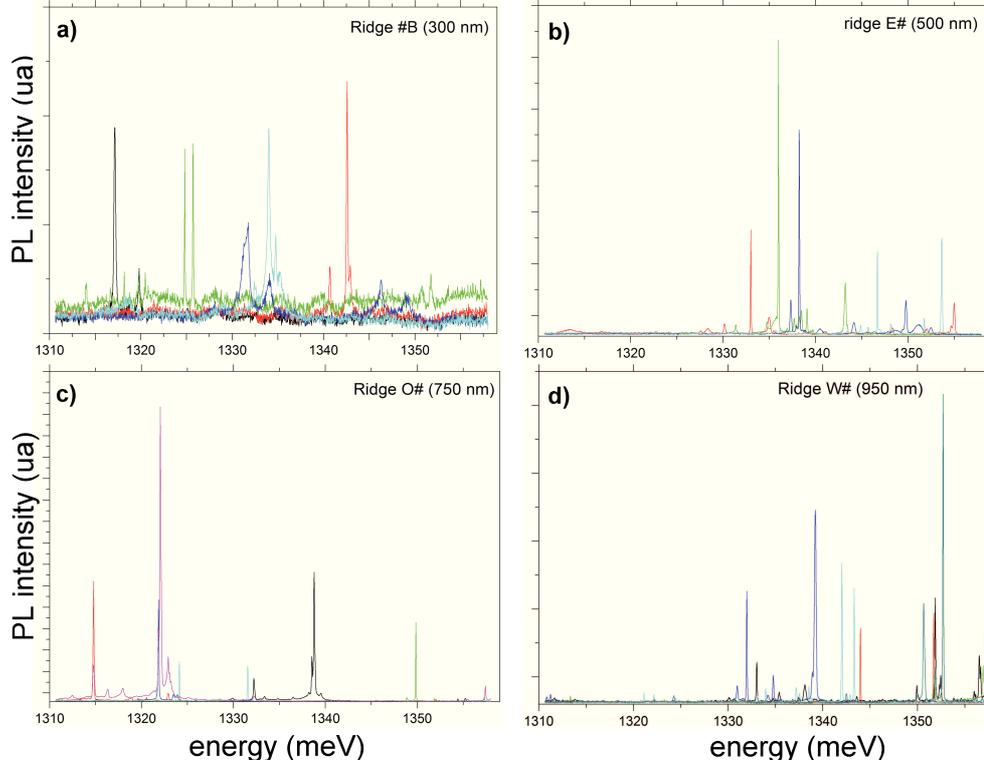


FIGURE 3.6 – Mesure de la photoluminescence des BQs en fonction de la largeur du guide d'onde. Spectres de différentes boîtes quantiques mesurés lors de la caractérisation des guides d'onde en PL pour 4 largeurs différentes : a) 300nm, b) 500nm, c) 750nm, d) 950nm.

Dans la Fig 3.6, je présente quelques uns des spectres de BQs obtenus lors des imageries. On observe une largeur à mi-hauteur moyenne de $\sigma = 100\mu\text{eV}$, soit un ordre de grandeur supérieur à ce qui est étudié dans les trompettes, sachant que la largeur inhomogène augmente jusqu'à $\sigma = (264 \pm 35)\mu\text{eV}$ pour le guide d'onde de largeur 300nm – qui est la plus petite largeur inspectée. De plus, on remarque une baisse de l'intensité d'émission d'un facteur 5 pour le guide de 300nm de largeur en comparaison des spectres observés dans les guides de plus grande largeur dans les mêmes conditions d'observation. Ce qui confirme la forte influence des interactions de surface dans les guides d'onde de faible largeur.

Finalement, ce que j'ai pu retirer de ces imageries 1D fut qu'il y a de fortes interactions de surface dans les guides d'onde unidimensionnels et qu'il est préférable

d'effectuer les mesures suivantes sur les guides d'ondes dont la largeur est supérieure à 800nm. De plus, nous avons trouvé un faible nombre de BQs en résonance distantes d'environ 15-20 μm permettant d'effectuer le contrôle cohérent à longue distance : entre 1 à 2 paires par guide.

3.4.3 Mesure de la propagation du signal émis par les boîtes quantiques

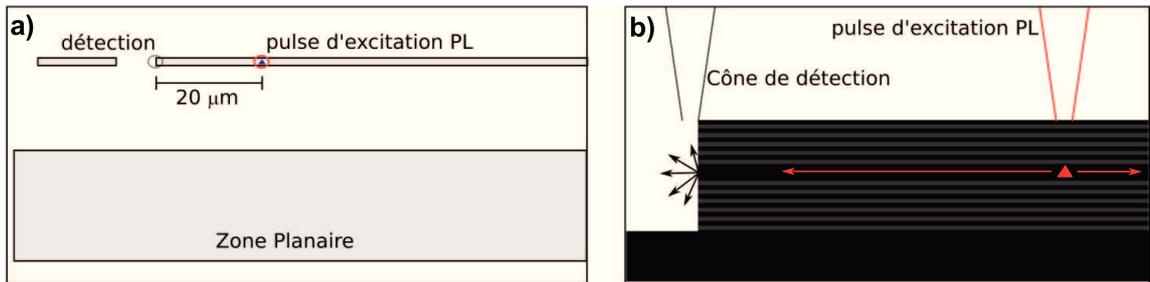


FIGURE 3.7 – Schéma de la mesure du signal propagé. a) Vue du dessus. La BQ est distante d'environ 20 μm de la fin du guide. Le cercle rouge marque la position du pulse d'excitation PL et le cercle gris la zone de détection du signal propagé. b) Vue de côté. Schéma de la propagation du signal. Seule une fraction du signal propagé est collectée par la détection grâce à la lumière diffusée à la sortie du guide.

En regardant l'imagerie 1D pour le guide d'onde de largeur 1200nm pour les extrémités du guide, j'ai pu trouver une BQ brillante située à 20 μm du bout du guide. Dans cette configuration, j'ai pu effectuer la mesure représentée sur Fig 3.7.b dont l'objectif est de confirmer la propagation de l'émission des BQs le long du guide. La difficulté de cette mesure réside dans la faible quantité de signal qui sera récoltée dans la détection, car l'on ne pourra observer que le signal diffusé à la sortie du guide d'onde. L'une des solutions serait de placer un réseau de couplage (grating coupler) à la sortie du guide d'onde pour diriger le signal vers la collection.

Le résultat est présenté dans la Fig 3.8, où je compare deux spectres obtenus lorsque la détection est sur la BQ et lorsqu'elle est à la fin du guide d'onde. On retrouve bien le signal émis par la BQ diffusé à la fin du guide d'onde, mais l'amplitude du signal est 400 fois moins importante dans les mêmes conditions d'excitation. Ce premier résultat de mise en évidence de la propagation du signal dans les guides

3.4 Propagation du signal des BQs dans un guide d'onde unidimensionnel

d'onde est encourageant pour la suite, notamment le contrôle cohérent à longue distance entre 2 BQs.

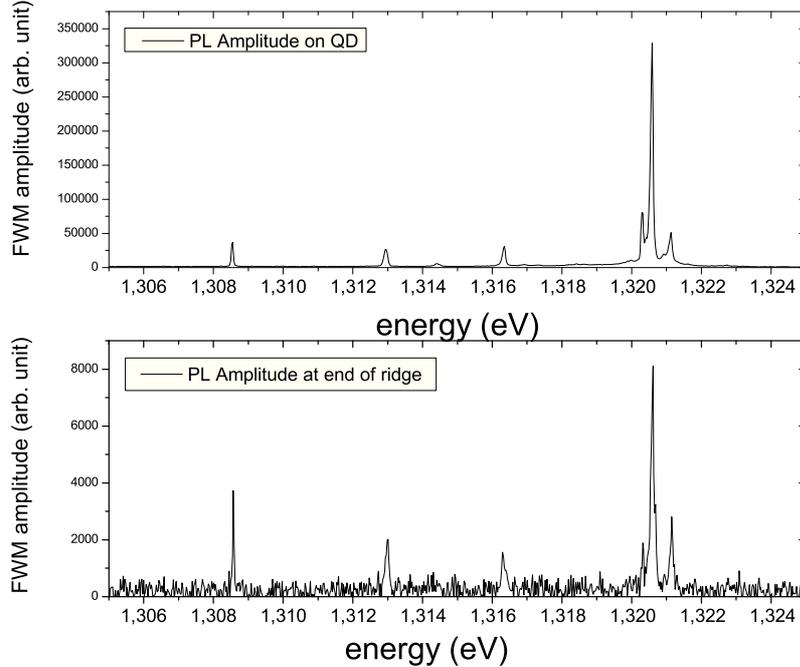


FIGURE 3.8 – **Comparaison des spectres de PL pour mesurer la propagation de l'émission des BQs dans le guide d'onde.** Haut : Spectre pris lorsque la détection est faite sur la BQ (cercle rouge sur la Fig 3.7). Temps d'exposition $t_{exp} = 100\text{ms}$ et nombre d'expositions : 10. Bas : Spectre pris lorsque la détection est faite à la fin du guide (cercle gris sur la Fig 3.7). Temps d'exposition $t_{exp} = 100\text{ms}$ et nombre d'expositions : 1000.

3.4.4 Mesure du signal de FWM d'une boîte quantique dans un guide unidimensionnel

J'ai réussi à mesurer la réponse FWM à partir des transitions individuelles dans un guide d'onde unidimensionnel comme représenté sur la Fig 3.9.a. Cependant, ces transitions semblent être fortement élargies, en raison de l'augmentation de l'errance spectrale causée par la proximité de la surface. Un tel élargissement est également visible dans une forte formation de l'écho de photons, affectant fortement la dynamique

de cohérence, d'où l'élévation initiale présente dans la Fig 3.9.b.

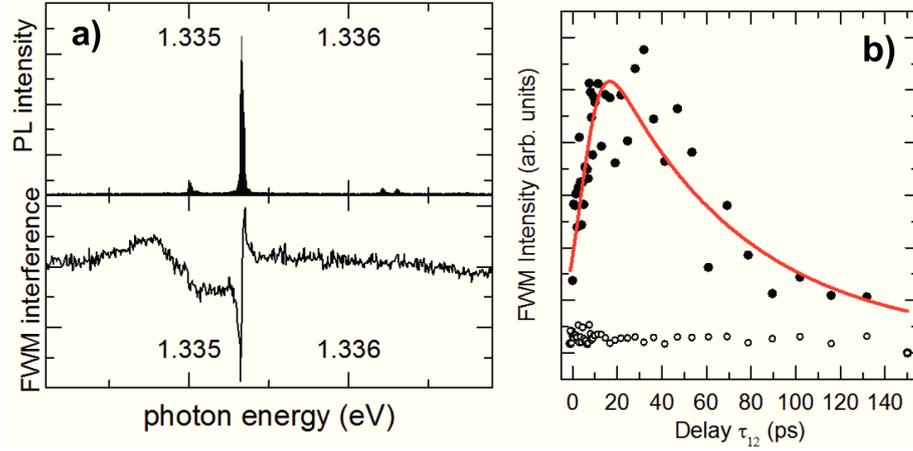


FIGURE 3.9 – Mesure du signal de FWM d'une boîte quantique insérée dans un guide d'onde de largeur $1.3\mu\text{m}$. a) Spectre de PL (haut) et interférogramme spectral en FWM (bas) d'une BQ. b) Mesure de la dynamique de cohérence de la transition montrée en a).

Je n'ai pas réussi à mesurer le signal de FWM sur les guides d'onde de largeur inférieure à $1\mu\text{m}$. Ces guides étroits présentaient également une intensité de photoluminescence fortement réduite. En utilisant la compréhension obtenue avec les résultats des μ -lentilles et des trompettes photoniques, je peux supposer que cela est dû au fait que le signal d'excitation venant des pulses $\mathcal{E}_{1,2,3}$ n'arrive pas à entrer efficacement dans le guide d'onde. L'amplitude du signal d'excitation autour des BQs est alors trop faible pour générer un signal de FWM mesurable par notre setup.

Chapitre 4

Cohérence des excitons dans les monocouches de MoSe₂ et WSe₂

Sommaire

4.1	Présentation des échantillons	62
4.2	Réponse non-linéaire géante et cartographie hyperspectrale	65
4.3	La dynamique de cohérence et de population	67
4.4	Influence de l'environnement sur la décohérence : température et désordre spatial	71
4.5	Mesure de diffusion des excitons avec mélange à 4 ondes résolue spatialement	72
4.6	Mesure de la dynamique inter- et intra-vallée avec mélange à 4 ondes résolu en polarisation	72
4.7	Imagerie hyperspectrale de la monocouche suspendue de MoSe ₂	73
4.8	Conclusion	74

Après avoir étudié les dynamiques des excitons confinés dans une BQ unique, j'ai tenté de mesurer la propagation de la cohérence de ces objets dans un guide d'onde unidimensionnel. Pour finir je vais présenter notre passage à un degré spatial supérieur par l'étude de la cohérence des excitons dans une monocouche 2D. Dans ce chapitre, je vais présenter l'étude de la dynamique de cohérence dans 2 types de monocouches de dichalcogénures à métaux de transition que j'ai effectuée ainsi que les nombreuses mesures exécutées pour sonder les propriétés de ces matériaux. Une partie de ce travail a été publié dans l'article mis en Annexe B "*Radiatively*

limited dephasing and exciton dynamics in MoSe₂ monolayers revealed with Four-Wave Mixing microscopy".

4.1 Présentation des échantillons

La découverte de la technique d'exfoliation pour préparer des cristaux deux-dimensionnels (2D) [28] a résulté non seulement dans le développement de la physique du graphène avec des applications technologiques en expansion [29, 30], mais aussi dans une progression rapide dans les études fondamentales pour d'autres matériaux stratifiés. Notamment des dichalcogénures de métaux de transitions (TMDs) dont le band-gap subit une transition de l'indirect vers le direct quand l'on réduit l'épaisseur du matériau à une monocouche [31, 32]. Ces matériaux sont composés d'un atome de métal de transition du groupe VI (molybdène ou tungstène) et de deux atomes de chalcogène, principalement le soufre et le sélénium (voir Fig 4.1.a.) Dans mon travail, j'ai examiné deux matériaux, MoSe₂ et WSe₂. Ces échantillons ont été exfoliés depuis un matériau massif et transférés sur un substrat de Si/SiO₂, comme présenté sur Fig 4.1.b, ce qui a permis d'obtenir de larges échantillons de monocouches de taille allant jusqu'à (100 × 100) μm qui m'ont été fournis par Dr Karol Nogajewski du Laboratoire Nationale des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) à Grenoble. La longueur d'onde d'émission de l'exciton pour ces matériaux est respectivement autour de 750 nm et 710 nm comme montré sur la Fig 4.2.

Grâce à l'écrantage diélectrique faible dans les TMDs [33] et la forte masse effective des porteurs de charges résulte dans la formation d'excitons robustes avec une énergie de liaison E_B exceptionnellement large de plusieurs centaines de meV [34] - une augmentation de presque deux ordres de grandeur en comparaison aux puits quantiques semi-conducteurs typiques. Comme la force d'oscillateur μ augmente avec E_B [35, 36] (et aussi avec l'inverse du rayon de Bohr de l'exciton au cube), de tels excitons montrent une absorption linéaire d'environ 10% [37], ce qui est 2 ordres de grandeurs supérieur à ce que l'on peut voir sur des puits quantiques. Cette caractéristique exceptionnelle est intéressante pour des applications futures, par exemple dans l'opto-électronique et les détecteurs. Le couplage robuste avec la lumière est aussi intéressant pour les recherches en optique quantique, par exemple dans les études de polaritons [38] et la spectroscopie non-linéaire [39, 40]. Le grand μ engendre un temps de vie radiatif des excitons court et une réponse optique non-linéaire géante, que nous avons étudiés par micro-spectroscopie de mélange à 4 ondes (FWM) non-dégénérée.

Cette approche nous donne un accès direct à la dynamique de cohérence et de population des excitons avec une résolution temporelle limitée uniquement par la

durée des impulsions d'un laser femtoseconde et une résolution spatiale limitée par la limite de diffraction du spot laser. Cette résolution sera très avantageuse compte tenu du temps de vie des excitons dans ces matériaux. En comparaison, les mesures de photoluminescence non-résonnantes et résolue en temps [41, 42] – qui sont le plus largement utilisées, ainsi que relativement faciles à mettre en oeuvre – offrent une résolution temporelle insuffisante pour déduire des dynamique en dessous de la picoseconde. A la place, plus complexes, les expériences résonnantes, ciblant aussi les transitions internes[40], ont récemment montré une recombinaison radiative ultrarapide de l'exciton de l'état fondamental avec un déphasage approchant la limite radiative, comme mis en évidence dans d'autres matériaux deux-dimensionnels[43].

L'espace réciproque de monocouches TMDs montre des bandes d'énergies non-équivalentes avec des extrema aux points K, marqués comme K_+ et K_- , comme l'on peut le voir sur Fig 4.1.c. Les transitions d'excitons permises dans ces deux vallées peuvent être excitées sélectivement par de la lumière polarisée circulairement, σ^+ et σ^- , respectivement. L'hélicité de la lumière est par conséquent un atout pour contrôler, manipuler et lire l'état du sous-espace de la vallée. La polarisation de la vallée, bien que protégée par la forte séparation spin-orbite dans la bande de valence, décline principalement en raison de l'interaction électron-trou. Sachant que la stabilité de ce degré de liberté est requis pour de futures applications des TMDs, d'intenses efforts sont actuellement consacrés à l'étude de cette dynamique et à révéler les mécanismes qui la gouvernent, en particulier en présence d'excitons noirs. Dans notre étude, nous allons par conséquent considérer les excitons créés en $k=0$ (à l'intérieur du cône de lumière de la vallée de K), lesquels peuvent soit immédiatement décliner radiativement ou se redistribuer le long de la branche de dispersion via la dispersion élastique des excitons dans le désordre, comme discuté plus loin.

Dans mon travail, j'ai effectué la spectroscopie résonante, cohérente et non-linéaire sur des monocouches de MoSe_2 et de WSe_2 . Nous utilisons la micro-spectroscopie non-dégénérée de mélange à FWM pour déduire le temps de déphasage des excitons T_2 et le temps de vie radiatif T_1 , les deux se produisant à une échelle de temps en-dessous de la pico-seconde. Au contraire, à l'échelle en-dessous de la nano-seconde, on observe une dynamique de population excitonique résiduelle. J'interprète ceci en terme de relaxation - depuis les excitons initialement diffusés vers les états sombres (hors du cône de lumière) vers la zone optiquement active (dans le cône de lumière) autour des points K. En effectuant une imagerie hyperspectrale par FWM, nous pouvons estimer l'élargissement inhomogène total des échantillons.

En prolongeant l'expérience vers une configuration résolue en polarisation, on explique la dynamique de diffusion inter-vallée et place ses temps caractéristiques

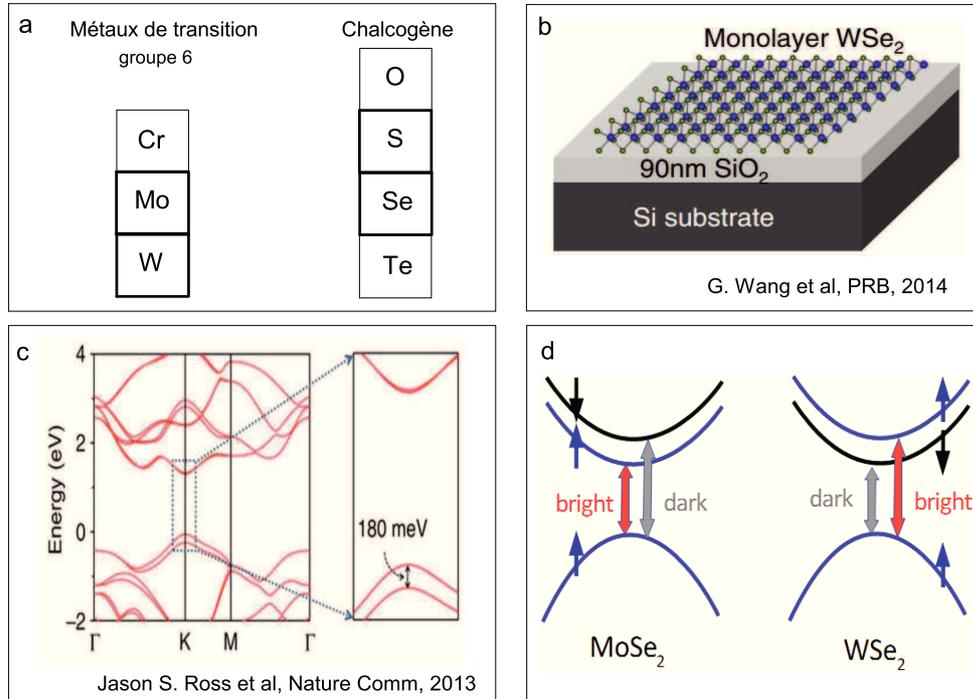


FIGURE 4.1 – **Caractéristiques d’une monocouche de TMDs.** a) Liste des atomes composant les TMDs avec les métaux de transitions du groupe VI que sont le chrome, le molybdène et le tungstène et les chalcogènes composés par l’oxygène, le soufre, le sélénium et le tellurium. b) Schéma d’une monocouche de WSe_2 exfoliée sur un substrat de silicium. c) Structure de bande d’une monocouche de MoSe_2 . On observe la transition directe au point K avec un splitting de 180 meV dans la bande de valence du au couplage spin-orbite. d) Schéma présentant la transition directe dans les monocouches de MoSe_2 et WSe_2 avec une séparation des états brillants et sombres des excitons : l’état brillant géré par le spin étant à plus faible énergie dans la bande de conduction de MoSe_2 et inversement pour WSe_2 .

dans une gamme sous la pico-seconde.

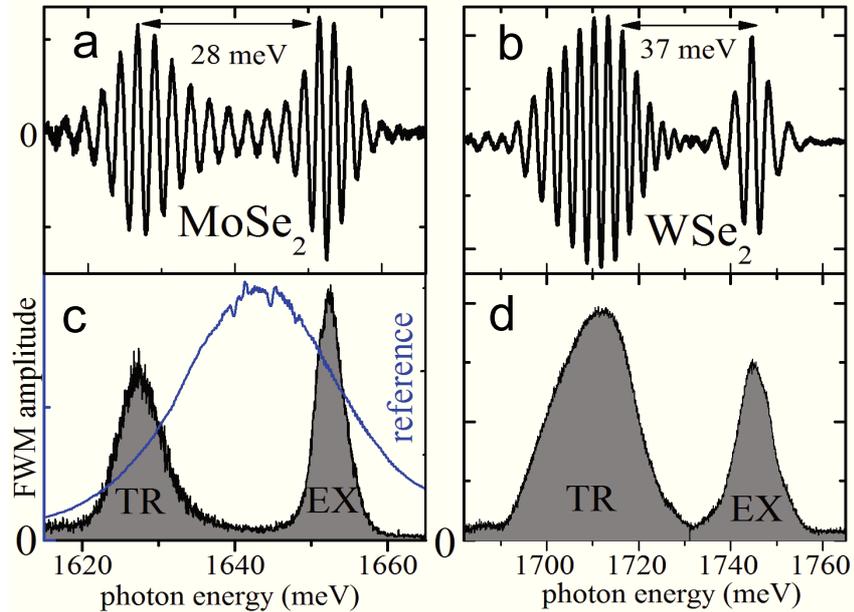


FIGURE 4.2 – Signal de FWM obtenu sur les 2 échantillons de monocouche de TMDs. a)-b) Interférogramme spectral du mélange à 4 ondes obtenu sur l'échantillon de MoSe₂ et WSe₂, contenant les transitions de l'exciton (EX) et du trion (TR). c)-d) Intensité du signal de mélange à 4 ondes (noir) extrait respectivement de a)-b) par interférométrie spectrale. Le spectre du faisceau de référence \mathcal{E}_r est affiché en bleu.

4.2 Réponse non-linéaire géante et cartographie hyperspectrale

Dans la Fig 4.2.a-b nous montrons les interférences spectrales typiquement obtenues entre \mathcal{E}_r et le signal de FWM généré par les échantillon de MoSe₂ et WSe₂ à $T=5\text{K}$ pour $\tau_{12} = 0$. L'intensité du signal de FWM est récupérée par interférométrie spectrale et montrée dans Fig 4.2.c-d. Ce signal consiste en deux transitions identifiées comme l'état fondamental-exciton (EX) et l'électron simple-trion (TR).

Nous avons examiné les échantillons de monocouches de WSe₂ et MoSe₂ respectivement présentés dans Fig 4.3.a et b. L'approche par micro-spectroscopie permet d'accomplir une imagerie hyperspectrale en FWM, ainsi que montré dans Fig 4.3. Elle est construite en scannant la position de l'objectif de microscope et en mesurant

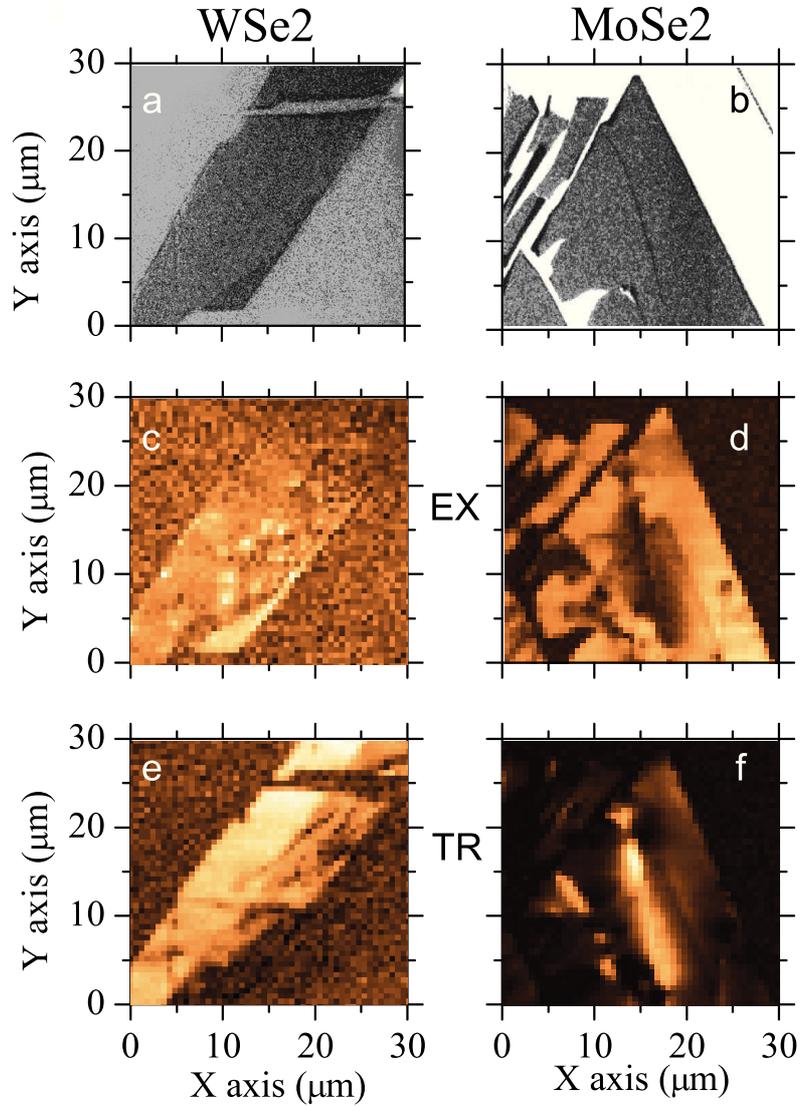


FIGURE 4.3 – Cartographie hyperspectrale en FWM des échantillons de monocouche de MoSe_2 et WSe_2 . a)- b) image optique des échantillons. c)-e) imagerie spatiale de WSe_2 moyennée spectralement autour de la réponse de l'exciton (c), centrée en ~ 1745 meV et du trion (e) en ~ 1710 meV. d)-f) imagerie spatiale de MoSe_2 moyennée spectralement autour de la réponse de l'exciton (d), centrée en ~ 1650 meV et du trion (f) en ~ 1625 meV. Hétérodynage à la fréquence de FWM $\Omega_3 + \Omega_2 - \Omega_1$ avec $\tau_{12} = \tau_{23} = 50$ fs, $T = 6$ K.

la réponse du FWM spectralement résolue pour chaque position sur l'échantillon. Les imagerie optiques et en FWM montrent les contours de l'échantillon. De plus, le FWM hyperspectral permet d'identifier les régions de l'échantillon dominées par l'absorption de troisième ordre de EX et de TR. Clairement, les deux régions en questions sont complémentaires, ce qui permet de distinguer les régions chargées et non-chargées. Dans la suite des expériences, cette cartographie nous a permis d'adresser sélectivement EX ou TR, ou encore d'exciter les deux transitions simultanément, si nécessaire.

Pour chaque position spatiale, nous avons déterminé l'intensité intégrée pour les deux transitions et leurs énergies qui sont présentés dans Fig 4.4.b. Pour le TR, nous observons un étalement ξ de l'énergie de liaison au-dessus de 10 meV. Curieusement, malgré ce large ξ , l'énergie de liaison Δ du trion reste bien définie, $\Delta = (28.8 \pm 0.3)$ meV. Nous observons aussi une diminution de l'intensité de TR avec une augmentation de l'énergie de transition, reflétant la distribution de l'excès d'électrons libres dans l'échantillon, impliqué dans la formation de TR - une telle corrélation n'est pas observée pour EX.

Dans Fig 4.4.c-d nous présentons l'imagerie en PL moyennée spectralement autour des transitions de TR et EX, respectivement. En comparant cette imagerie en PL avec Fig 4.3.f-d, nous montrons deux avantages qualitatifs de l'imagerie en FWM en comparaison à celle en PL. Premièrement, nous notons que grâce à la dépendance de l'intensité du FWM au cube de la puissance d'excitation combinée avec l'interférence avec \mathcal{E}_r , la résolution spatiale dans l'imagerie en FWM est améliorée [44, 45] jusqu'à $\lambda 0.3/\text{NA} \approx 360$ nm, dépassant la limite de diffraction standard par un facteur 2. Deuxièmement, le FWM permet une sélectivité en imagerie grandement améliorée de EX et TR dans tout le flocon. En fait, ce sont des propriétés différentes qui sont en jeu dans les deux expériences. Le FWM, proche de zéro délai, sonde directement le μ des excitons générés de façon résonnantes dans les vallées aux points K, pendant que la PL non-résonnante reflète la relaxation, plus complexe, des porteurs de charges le long des branches vers les points K, avant la formation des excitons, suivie par leurs recombinaisons radiatives.

4.3 La dynamique de cohérence et de population

L'intérêt de la spectroscopie FWM pour l'évaluation de la cohérence dans les solides réside dans sa capacité à séparer précisément les contributions homogènes (γ) et inhomogène (ξ) dans la forme spectrale de transition. En particulier, en présence de ξ , le FWM résolu temporellement présente un écho de photon [39, 43] comme discuté dans les chapitres 1 et 2, qui décline selon $\exp(-2\tau_{12}/T_2)$. Par conséquent,

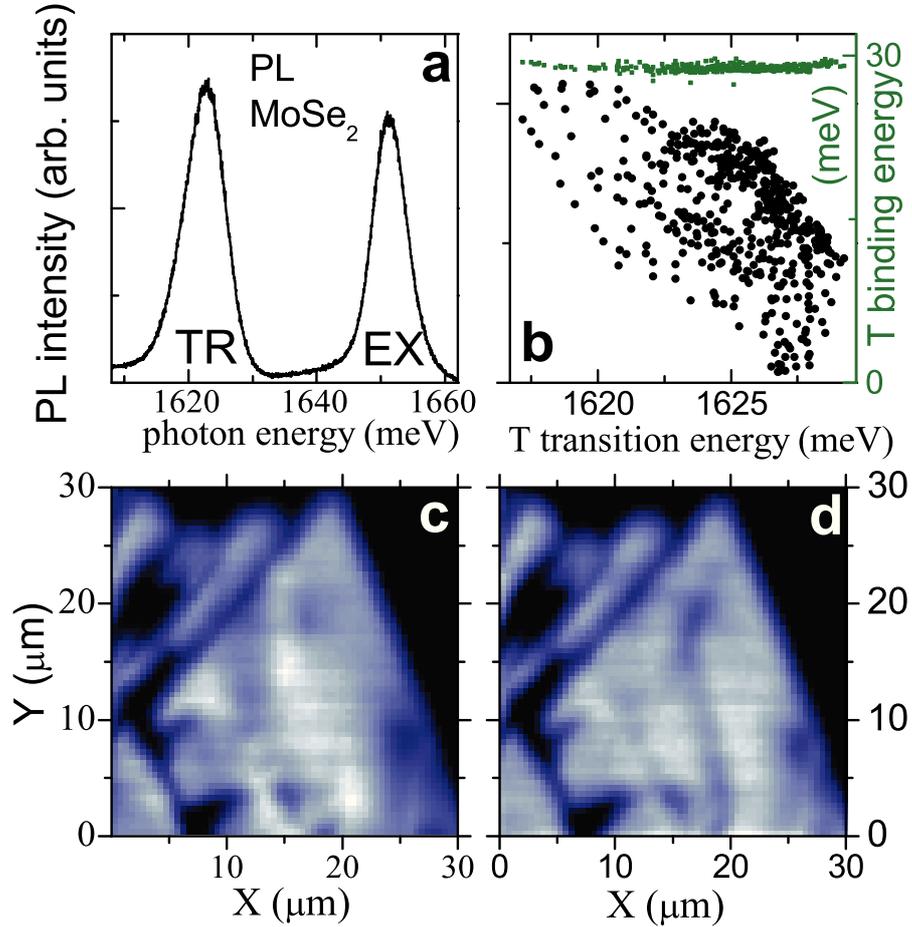


FIGURE 4.4 – **Cartographie hyperspectrale en PL de l'échantillon de MoSe_2 .** a) Spectre PL typique, excité hors résonance à environ 1750 meV (~ 710 nm), avec une puissance moyenne de $\simeq 0.1\mu\text{W}$ arrivant à la surface de l'échantillon, montrant une émission de EX et TR, avec un taux de comptage intégré de 350 kHz pour chaque transition. b) Corrélation entre l'intensité PL du TR (noir) et son énergie de liaison (verte), en fonction de son énergie de transition. c-d) PL d'imagerie de TR et EX, respectivement. Échelle de couleur linéaire.

pour étudier la dynamique de cohérence des excitons nous mesurons le signal FWM dégénéré ($\Omega_2 = \Omega_3$), en fonction du délai τ_{12} . La Fig 4.5 montre le FWM intégré en temps en fonction de τ_{12} . Les données sont modélisées par une convolution d'un profil gaussien avec une décroissance exponentielle. Le premier présente une largeur

4.3 La dynamique de cohérence et de population

FWHM de 0.15 ps, reflétant environ la longueur temporelle de $\mathcal{E}_{1,2,3}$ sur l'échantillon.

Au lieu de cela, de ce dernier nous récupérons à $T = 6$ K le temps de déphasage $T_2 = 2\hbar/\gamma = (620 \pm 20)$ fs pour MoSe_2 , et donc $\gamma \simeq 2.1$ meV (FWM). Cette valeur est environ deux fois plus petite que la largeur de la transition mesurée directement via micro-réflexivité, comme indiqué dans l'encart de Fig 4.5.a. Nous concluons donc que celui-ci est affecté par l'élargissement inhomogène, même si une zone sous- μm est sondée. On en tire la même conclusion en comparant avec les données obtenues sur WSe_2 présentées sur la Fig 4.5.b-d.

Avec une augmentation de la température, on s'attend à ce que T_2 diminue [39], en raison du renforcement de l'interaction avec les phonons. Ceci est déduit de Fig 4.7.c.

Dans la suite, le FWM est utilisé pour déduire la dynamique de population de EX après leur excitation résonnante et sélective dans une vallée donnée (\mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 , notés comme $\mathcal{E}_{1,2}$, sont polarisés co-circulairement). Ils arrivent sur le flocon avec pratiquement aucun retard, $\tau_{12} = (50 \pm 10)$ fs, générant la population d'exciton. En raison d'un grand μ , les excitons présentent une décroissance radiative rapide, mais sont également soumis à la diffusion sur les défauts du réseau. La diffusion paramétrique exciton-exciton, induite par Coulomb, est proportionnelle au carré du rayon Bohr de l'exciton [46]. Nous proposons donc que la diffusion de Coulomb est réduite pour ces excitons spatialement compacts. Notamment, ce canal disparaît aux petites densités employés ici. Néanmoins, les excitons subissent encore la diffusion inélastique [47] par exemple induite par des défauts et le désordre, qui peut les redistribuer efficacement hors du cône de lumière, vers $k > n\omega/c$. Ce type de diffusion est particulièrement efficace dans les TMDs : en raison de fortes masses (et donc de bandes plates au bas des branches) et des grands γ , le centre de masse des excitons se disperse en-dehors du cône de lumière pratiquement sans coût d'énergie. Par conséquent, une partie de la population créée se désintègre instantanément avec sa durée de vie radiative T_1 , tandis que la partie restante se propage le long de la branche de dispersion peuplant les états sombres (en dehors du cône de lumière) ou est dispersée dans la vallée contre-polarisée. Aussi une partie de ces excitons vont éventuellement se relaxer vers le fond de la vallée avec un temps caractéristique T_{intra} et se recombiner radiativement. Dans la dynamique sondée avec le signal FWM, on fait abstraction de l'influence des états localisés qui sont des sources de photons uniques [48], en raison de leur force d'oscillateur mineure. Par souci de simplicité, nous négligeons aussi les processus non-radiatifs Auger [40], comme nous travaillons à des densités faibles d'excitons ; typiquement 10^9cm^{-2} excitons.

Le FWM, déclenché par \mathcal{E}_3 , sonde par conséquent tous les processus mentionnés

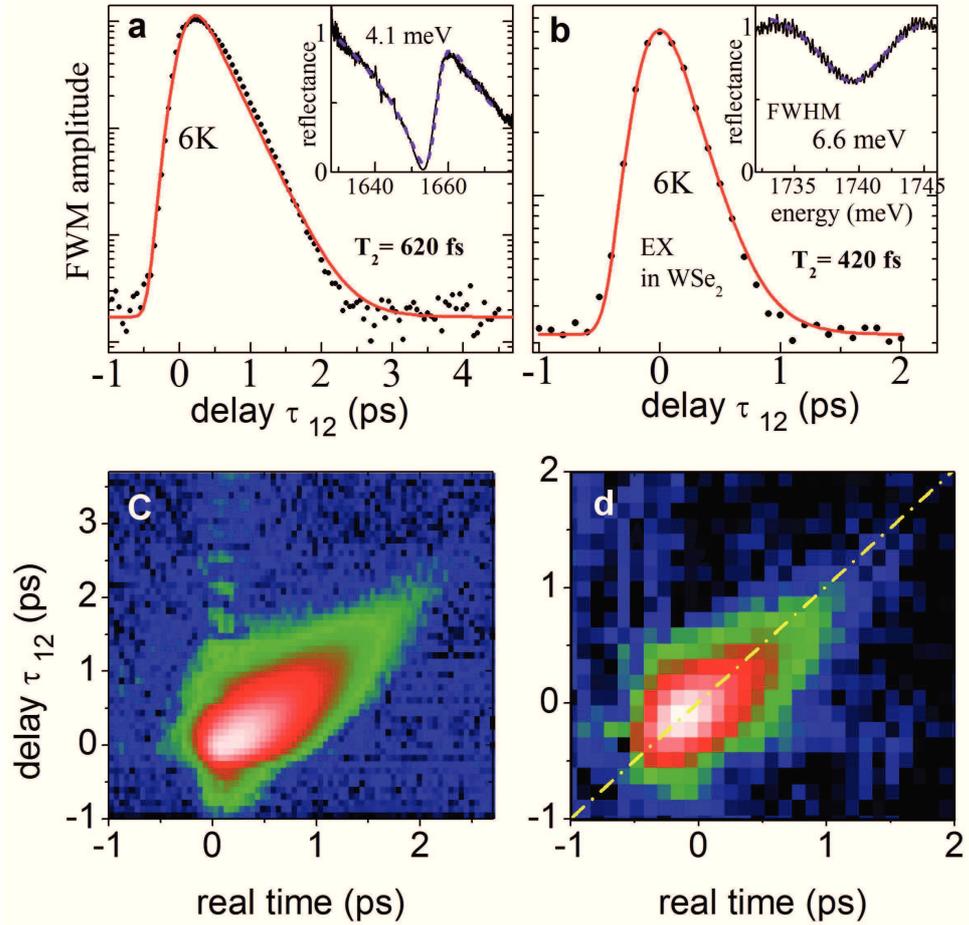


FIGURE 4.5 – La dynamique de cohérence des excitons dans les monocouches de MoSe_2 et WSe_2 est déduite par microscopie FWM. a) Amplitude du signal de FWM en fonction du délai τ_{12} sur MoSe_2 . encart : réflectance mesurée à $T=6\text{ K}$ donnant 4.1 meV FWHM b) Amplitude du signal de FWM extraits de EX en fonction de τ_{12} à $T=6\text{ K}$ sur WSe_2 . Encart: réflectance mesurée à $T=6\text{ K}$ donnant 6.6 meV FWHM. Les simulations qui nous donnent $T_2 \simeq (620, 420)\text{ fs}$ sont marqués par les traces rouges. c)-d) Amplitude du FWM résolue en temps en fonction de τ_{12} sur respectivement MoSe_2 et WSe_2 , montrant la formation d'un écho photonique : un signal gaussien avec un maximum pour $t = \tau_{12}$.

ci-dessus par leurs dépendances avec τ_{23} . Ceci est illustré dans Fig 4.6 pour le EX (obtenu à la même position spatiale comme dans Fig 4.5) pour une excitation en

4.4 Influence de l'environnement sur la décohérence : température et désordre spatial

polarisation co-circulaire de $\mathcal{E}_{1,2,3}$. Les données sont modélisées avec une double décroissance exponentielle convoluée avec l'impulsion du laser gaussien, montrant une largeur temporelle de 0.16 ps (FWHM). De la décroissance initiale nous extrayons une durée de vie des excitons de $T_1 = (390 \pm 20)$ fs, alors que le signal de FWM pour des temps τ_{23} plus longs donne un temps de relaxation intra-vallée $T_{\text{intra}} = (4.3 \pm 0.6)$ ps. A T=45 K nous mesurons plutôt $(T_1, T_{\text{intra}}) = (0.42 \pm 0.01, 6.84 \pm 0.38)$ ps. Une augmentation de T_{intra} avec la température est attribuée à la distribution de Boltzmann des excitons, ce qui permet d'atteindre des énergies et K-vecteurs plus élevés. En comparant le T_1 avec les temps T_2 , nous soulignons le fait que le déphasage est principalement dû au déclin radiatif, presque à la limite radiative - les données peuvent également être bien modélisés en fixant $T_2 = 2T_1$ un en utilisant T_{intra} comme le seul paramètre d'ajustement. Observation du déphasage limité radiativement est une condition préalable pour la mise en œuvre des systèmes de contrôle plus avancés d'optiques cohérentes dans S-TMDs.

4.4 Influence de l'environnement sur la décohérence : température et désordre spatial

Dans Fig 4.7.c, je présente la dynamique de cohérence sur une zone choisie de l'échantillon de MoSe₂ présentant un temps de cohérence T_2 plus long, mesuré de 6 à 125K. Les données montrent clairement une diminution progressive de T_2 avec la température de 1.4 à 0.2 ps, respectivement, en ajoutant aux mesures représentées sur la Fig 4.5.a-b. L'élargissement homogène récupéré $\gamma = 2\hbar/T_2$ est tracé dans l'encart. Il peut être modélisé avec une dépendance linéaire et un terme bosonique supplémentaire : $\chi(T) = \chi_0 + aT + b/(exp(E_1/k_{BT}) - 1)$. Le terme linéaire ($\chi_0 = 0.78 \pm 0.11$ meV, $a = 0.03 \pm 0.003$ meV / K) est dû aux phonons acoustiques à faible énergie. Le dernier terme, avec l'énergie $E_1 = (43 \pm 4)$ meV et $b = (187 \pm 75)$ meV, pourrait être attribué à l'activation thermique des phonons optiques à énergie plus élevée. Les mécanismes de déphasage des phonons sont donc semblables à ceux des puits quantiques semi-conducteurs standards (GaAs/AlGaAs, CdTe/CdZnTe).

Nous pointons le fait que la dynamique de l'exciton secondaire, incohérent - ici sondé par la dépendance du signal FWM en fonction de τ_{23} - est particulièrement complexe et peut être influencée par beaucoup de caractéristiques non-conventionnelles présentes dans les S-TMDs. Nous devons garder à l'esprit que le couplage avec et la diffusion vers les K-vallées de contre-polarisation et de spin-split bandes, sont pertinents dans la formation d'excitons complexes, ainsi que des relations de dispersion exotiques pour le moment du centre de masse. D'après la littérature, on peut

assumer que la dynamique d'absorption à 2-photons est probablement la clé pour expliquer la dynamique de population des excitons secondaires[49]. Cette question d'interprétation du signal de FWM en fonction de τ_{23} est encore un sujet de recherche dans notre équipe en collaboration avec l'équipe de l'université Cardiff.

4.5 Mesure de diffusion des excitons avec mélange à 4 ondes résolue spatialement

Dans la volonté de vérifier la mobilité des excitons dans la monocouche, nous avons fait une mesure de population résolue en séparant spatialement les pulses \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 qui vont générer l'exciton à l'intérieur de la monocouche de \mathcal{E}_3 qui génère le signal de FWM. Les résultats obtenus sont présentés dans Fig 4.8 où l'on peut observer un résultat équivalent pour les 2 matériaux. Le signal généré par l'exciton est visible sur une zone d'en moyenne $4\mu\text{m}$ de diamètre sur les 2 échantillons, et confirme nos résultats d'écho de photon montrant une localisation des excitons.

La résolution en FWM de notre expérience, qui est définie par l'équation suivante :

$$\mathcal{E}_r(r) * \mathcal{E}_1(r) * \mathcal{E}_2(r) * \mathcal{E}_3(r) \propto \exp(-4\frac{r^2}{\omega^2}) \propto \exp(-\frac{r^2}{(\frac{\omega}{\sqrt{4}})^2})$$

La résolution est montrée en rouge sur Fig 4.8. En la comparant avec le signal de FWM émis par l'exciton dans les deux matériaux étudiés, on remarque que la mesure est limitée par la résolution sur l'échantillon de MoSe₂ signifiant qu'il n'y a pas de diffusion des excitons ou une diffusion inférieure à notre résolution dans ce matériau. Concernant la mesure sur WSe₂, un signal est observé au-delà de la résolution, mais il est nécessaire de prendre en compte l'effet de recouvrement des taches d'Airy qui rendent la mesure précise de la diffusion encore plus difficile. On peut quand même conclure que nous n'observons pas de diffusion à longue portée dans les deux matériaux étudiés ici.

4.6 Mesure de la dynamique inter- et intra-vallée avec mélange à 4 ondes résolu en polarisation

J'ai effectué des mesures résolues en polarisation afin d'étudier la polarisation des vallées K⁺ et K⁻. Ces mesures ont été effectuées en polarisations circulaires σ^+ et σ^- afin d'exciter séparément entre les vallées K⁺ et K⁻ comme montré sur Fig 4.9.a. Les mesures en polarisation co-circulaire n'ont pas montré de différences de

décroissances des populations en configurations $(\mathcal{E}_{1,2}, \mathcal{E}_3) = (\sigma^+, \sigma^+)$ ou (σ^-, σ^-) . Les excitons générés dans les vallées K^+ et K^- se comportent donc de la même manière. Les mesures en polarisations croisées $(\mathcal{E}_{1,2}, \mathcal{E}_3) = (\sigma^+, \sigma^-)$ montrent par contre une dynamique différente pour les premières pico-secondes. Notamment pour le WSe₂, pour lequel on observe une perte d'intensité du signal de FWM de manière générale et une dynamique dans les 2 premières pico-secondes complètement supprimée. Ceci est montré dans Fig 4.9.b, où le degré de polarisation ρ passe de 45% pour $\tau_{23} = 0$ ps à 25% pour $\tau_{23} = 1$ ps. Cette diminution du degré de polarisation est aussi observée dans MoSe₂ qui passe de 35% pour $\tau_{23} = 0$ ps à 20% pour $\tau_{23} = 5$ ps.

4.7 Imagerie hyperspectrale de la monocouche suspendue de MoSe₂

Dans la perspective de séparer la contribution de la monocouche de celle du au substrat nous avons fait des mesures sur un échantillon de MoSe₂. L'échantillon a été fait en exfoliant une monocouche de MoSe₂ sur un substrat de silicium avec des trous de 10 μ m de diamètre, comme l'on peut l'observer sur la Fig 4.10.a où l'on présente la totalité du signal de FWM émis par l'échantillon. On remarque une intensité du signal de FWM 50 fois plus faible au niveau de la partie suspendue en comparaison de la partie située sur le substrat de silicium. Cette différence d'intensité est due à une faible intensité de champ d'excitation au niveau de la monocouche dans la zone suspendue. En effet, la profondeur de trou sur cet échantillon est de 310-320 nm alors que le flocon de MoSe₂ étudié précédemment a cependant été déposé sur un substrat de Si recouvert d'une couche de SiO₂ de 90 nm d'épaisseur. La différence énorme dans l'intensité du FWM que nous observons maintenant résulte des différentes épaisseurs des couches de SiO₂ planaire. Ainsi, il serait préférable d'avoir un échantillon avec MoSe₂ monocouche suspendu sur des trous en SiO₂ de 90 nm d'épaisseur semblable à l'échantillon de MoSe₂ exfolié sur SiO₂ planaire.

L'imagerie hyperspectrale a aussi mis en évidence un élargissement inhomogène très important : le centre d'énergie de l'exciton varie d'au moins 6 meV entre 1649 meV et 1655 meV, également sur la partie suspendue comme l'on peut le voir sur la Fig 4.10.b-f. Ceci signifie que l'élargissement inhomogène est une propriété intrinsèque de la monocouche et ne provient pas seulement de l'interaction avec le substrat. Bien que les origines précises ne soient pas encore connues, je peux avancer des premières pistes : principalement les charges laissées lors de l'exfoliation ainsi que les contraintes dans la monocouche.

4.8 Conclusion

En utilisant la spectroscopie en FWM, nous avons démontré une réponse non-linéaire géante, optique et cohérente des transitions excitonique dans les monocouches de TMDs, spécifiquement dans MoSe₂ et WSe₂. Dans ces matériaux émergents, nous attestons une augmentation de la sensibilité de l'amplitude (intensité) du FWM mesuré par deux (quatre) ordre de grandeurs, comparé à un puit quantique semiconducteur de CdTe de haute qualité, émettant à une longueur d'onde NIR similaire (735 nm). En prenant avantage de notre approche microspectroscopique, nous avons effectué une imagerie hyperspectrale, ce qui nous a permis de déterminer précisément les zones générant une réponse de FWM soit neutre, soit chargé, ou les deux. Le contrôle électrique de tels structures peut permettre le contrôle de la réponse cohérente des TMDs, fournissant un aperçu de l'influence mutuelle de EX et TR sur leurs dynamiques. En utilisant une micro-spectroscopie de FWM dégénérée, **nous avons mesuré la dynamique de cohérence de l'exciton, donnant accès au temps de déphasage T_2 .** L'élargissement inhomogène sur une gamme sous-micrométrique est réduit d'un ordre de grandeur par rapport à la taille de l'échantillon, mais donne encore lieu à un photon-echo. Notre approche peut être utilisée pour extraire la réponse cohérente des états excitoniques localisés dans les S-TMDs [48], qui sont supposés présenter un temps de déphasage ultra-long [50]. Inversement, en exploitant le FWM non-dégénéré nous pouvons évaluer la dynamique de population de l'exciton, **révéant ainsi l'interaction entre la décroissance radiative T_1 et la relaxation intra-vallée T_{intra} de l'exciton diffusé vers les états sombres, révélant le couplage lumière-matière dans les système deux-dimensionnels.**

4.8 Conclusion

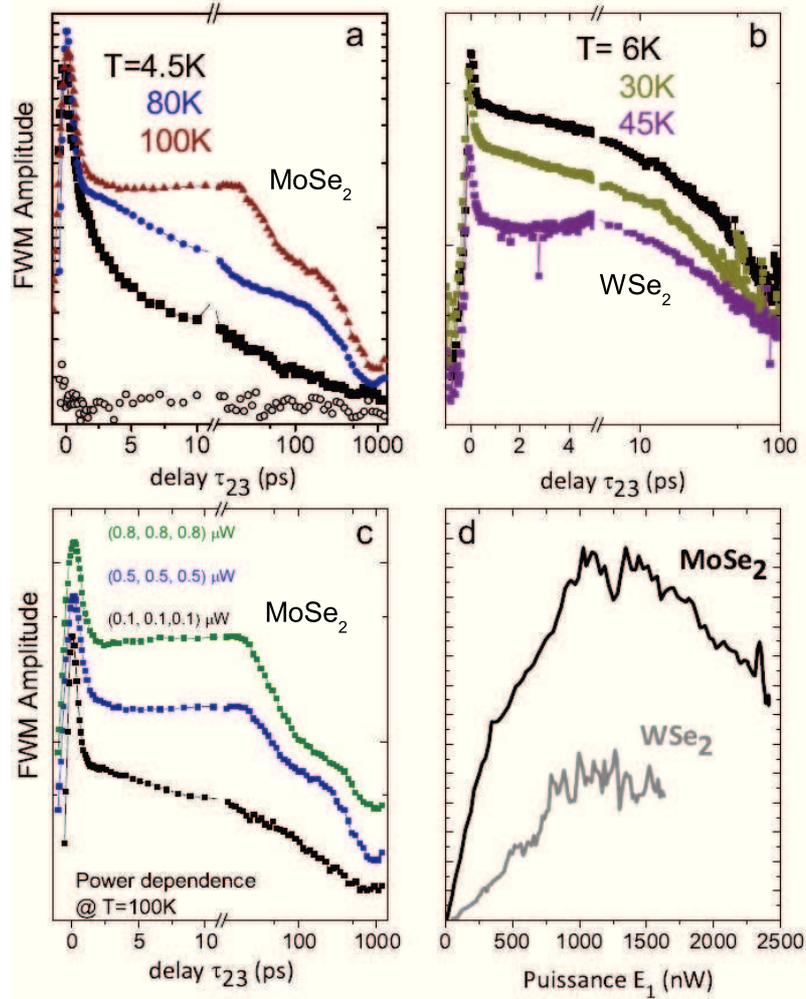


FIGURE 4.6 – La dynamique de population des excitons dans les monocouches de TMDs. a) Dynamique de population de FWM en fonction de la température pour une monocouche MoSe_2 . Mesures faites à $T = 4.5\text{K}$ (noir), 80K (bleu), 100K (rouge). b) Dynamique de population de FWM en fonction de la température pour une monocouche WSe_2 . Mesures faites à $T = 4.5\text{K}$ (noir), 30K (jaune), 45K (violet). c) Dynamique de population de FWM en fonction de la puissance d'excitation laser pour une monocouche MoSe_2 . Mesures faites à $P = 0.1\ \mu\text{W}$ (noir), $0.5\ \mu\text{W}$ (bleu), $0.8\ \mu\text{W}$ (vert). d) Mesure de la dépendance du signal de FWM en fonction de l'intensité de \mathcal{E}_1 sur MoSe_2 (noir) et WSe_2 (gris). On observe une saturation de l'absorption pour les 2 matériaux.

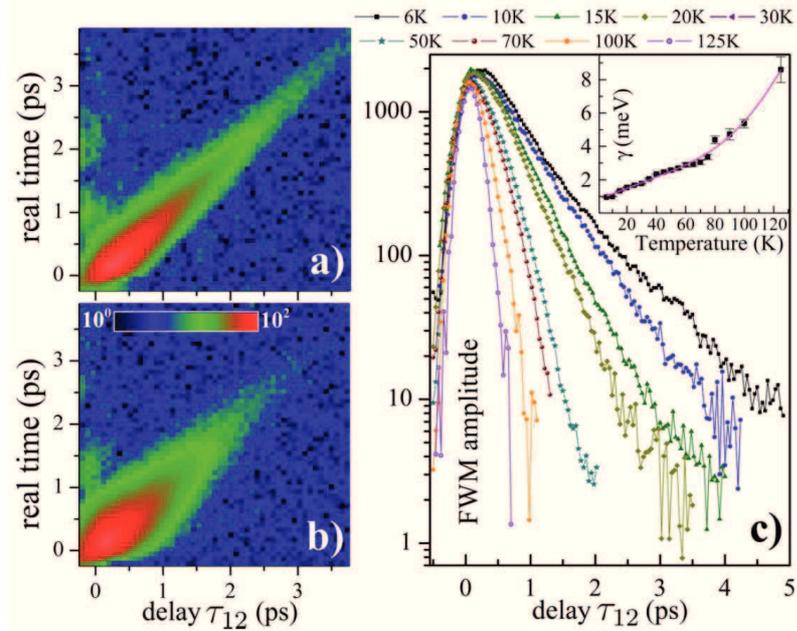


FIGURE 4.7 – **Impact d’un désordre local et de la température sur le déphasage de l’exciton dans la monocouche MoSe₂.** a) Amplitude du FWM résolu en fonction du temps, mesurée sur l’emplacement affichant un ξ plus grand, montrant un rétrécissement temporel. L’augmentation observée du décalage en temps par rapport à Fig 4.5 est attribuée à une localisation induite par l’augmentation de la durée de vie radiative T_1 . b) Comme dans le panneau a), mais mesurée sur une zone présentant un écho plus large et donc un plus petit ξ . Une plus faible localisation donne un $T_1 = T_2/2$ plus court que dans le panneau a). Échelle logarithmique de couleur supérieure à 2 ordres de grandeur. c) Dynamique d’amplitude du signal de FWM en fonction de la température mesurée sur la zone présentée en a). Au-dessus de $T = 125\text{K}$ le déphasage est plus rapide que la résolution temporelle de l’expérience. L’élargissement homogène en fonction de la température $\gamma = 2\hbar/T_2$ (encadré) indique le mécanisme de déphasage induit par les phonons acoustiques et optiques. Pour des raisons de clarté, les courbes fittées ne sont pas représentés.

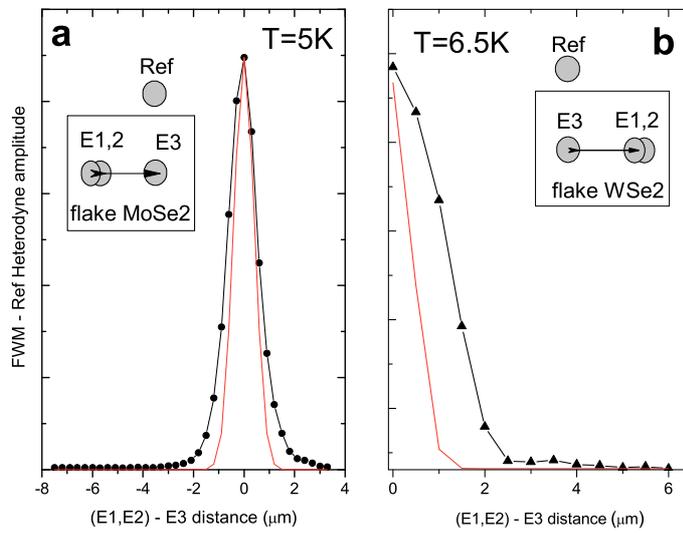


FIGURE 4.8 – **Mesure résolue spatialement.** Mesure sur MoSe₂ (a) et WSe₂ (b) en déplaçant \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 ensemble le long d'une ligne passant par \mathcal{E}_3 , avec respectivement un pas de $0.3 \mu\text{m}$ pour MoSe₂ et un pas de $0.5 \mu\text{m}$ pour WSe₂. En rouge la résolution spatiale de la mesure en FWM.

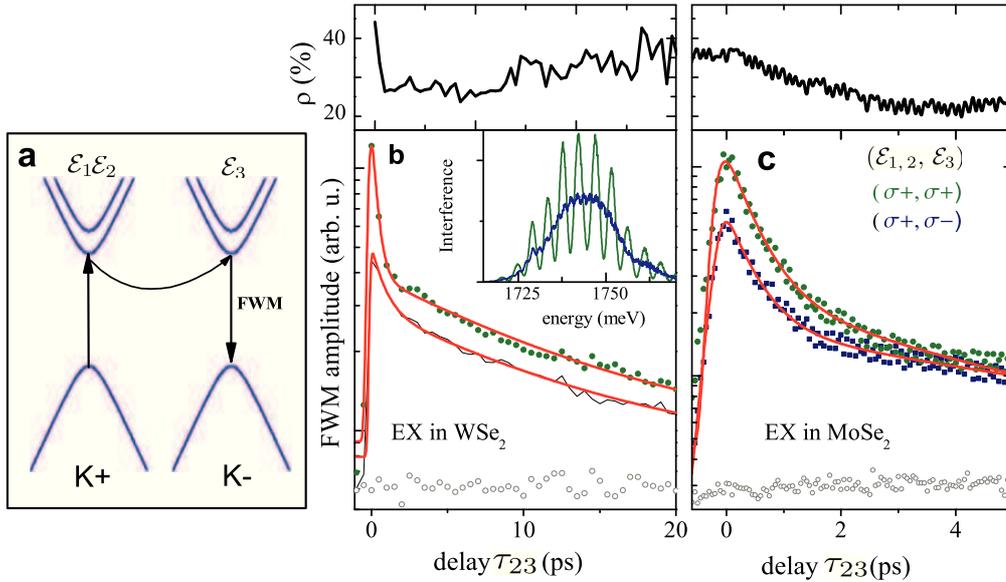


FIGURE 4.9 – **Dynamique des populations intervalle dans les monocouches de TMDs étudiée par une génération du signal de FWM résolue en polarisation.** a) Schéma montrant la génération du signal de FWM avec une polarisation croisée entre $\mathcal{E}_{1,2}$ et \mathcal{E}_3 . Avec \mathcal{E}_3 qui déclenche le signal de FWM qui vient de la population générée dans la vallée de K polarisée co- ou contre-circulairement b)-c) En bas : Amplitude du signal de FWM dans WSe₂ (b) et MoSe₂ (c) en fonction du délai τ_{23} de la transition EX obtenue à T=6 K en polarisation co-circulaire (en vert) et croisée (en bleu). En haut : Dépendance du degré de polarisation circulaire ρ mesurée en fonction du délai τ_{23} . On mesure le degré de polarisation circulaire $\rho = \frac{I_{\sigma+} - I_{\sigma-}}{I_{\sigma+} + I_{\sigma-}} * 100\%$ de plusieurs dizaines de pour-cent lors des premiers τ_{23} , suivi par une totale dépolarisation du signal de FWM, générée par la population d'exciton secondaire. Insert : Franges d'interférences en lumière polarisée co-circulairement (vert) et contre-circulairement (bleu).

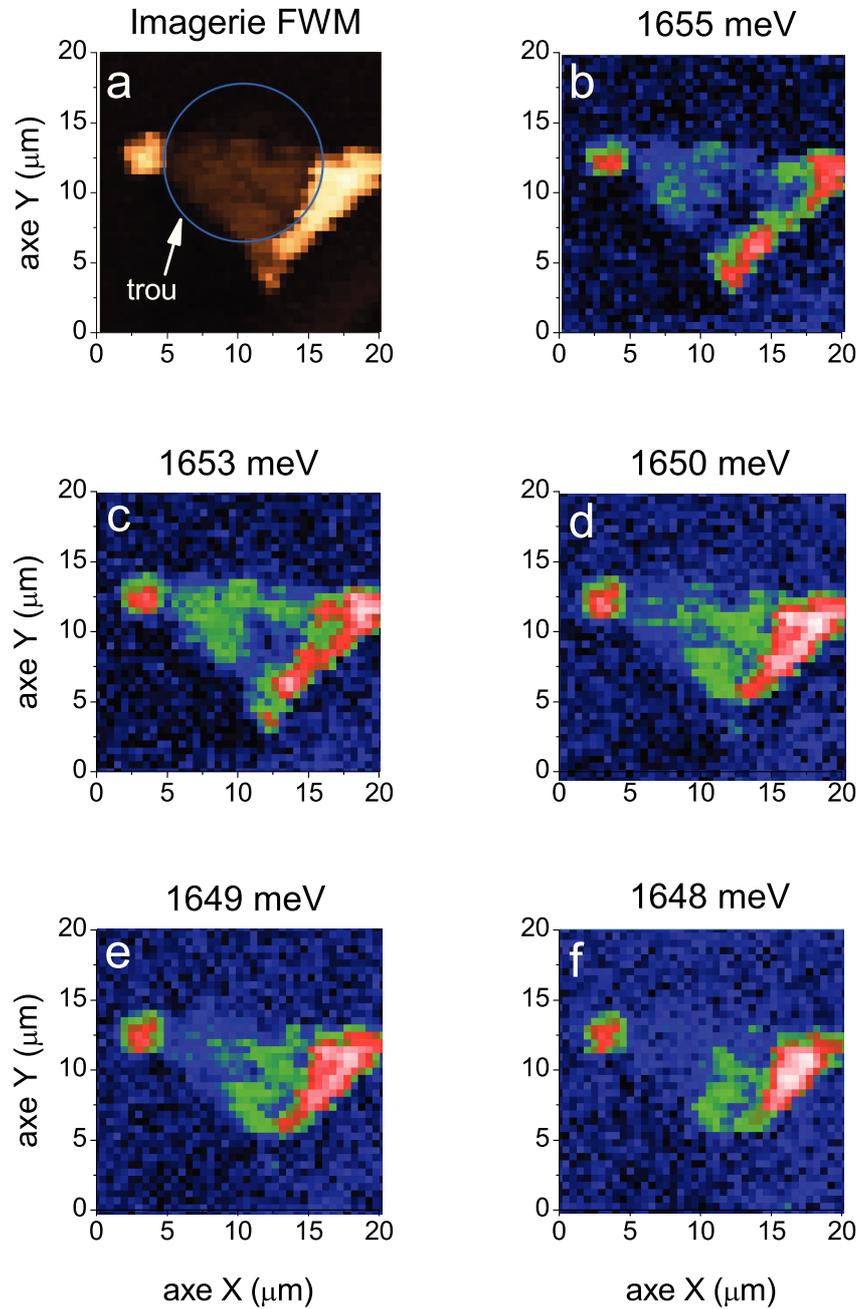


FIGURE 4.10 – **Imagerie hyperspectrale d'un échantillon de MoSe₂ suspendu.** a) Cartographie du signal de FWM moyenné. b)-f) Cartographie en fonction de l'énergie d'émission de 1648meV jusqu'à 1655meV.

Conclusion et Perspectives

Durant ces trois années de thèse, j'ai réussi à réaliser :

1. La spectroscopie non-linéaire cohérente de nanostructures déterministiques.
2. Étudier la réponse optique des excitons dans des monocouches de nouveaux matériaux, les TMDs
3. La mesure de la propagation du signal émis par des BQs dans des guides d'ondes.

J'ai ainsi pu améliorer notre compréhension des conséquences de l'insertion des BQs dans des nanostructures sur la dynamique des excitons. Notamment, l'importance de concentrer l'amplitude du champ d'excitation autour des boites quantiques pour permettre de retirer efficacement leur réponse résonnante non-linéaire.

Les perspectives du travail sur les structures photoniques sont nombreuses. Premièrement, nous prévoyons de poursuivre le travail sur le contrôle cohérent des BQs à longue portée en appliquant l'approche déterministe aux guides d'onde. Nos collègues de Berlin ont déjà fourni ce type d'échantillon. Deuxièmement, l'application d'un champ électrique sur les trompettes photoniques permettrait de contrôler finement la longueur d'onde d'émission des BQs, ce qui est déjà technologiquement achevé. Et enfin, nous avons la volonté des mesures sur le caractère optomécanique des trompettes et principalement son impact sur la cohérence des excitons.

Pour ce qui concerne le travail sur les monocouches de dichalcogénure WSe₂ et MoSe₂, la principale perspective est d'étudier l'émission d'émetteurs uniques dans ces monocouches. Des premières mesures en PL ont été effectuées et sont montrées sur la Fig 4.12.

Enfin la mise en place d'une source femto-seconde dans le visible a permis de renforcer notre expérience. Nous avons besoin d'avoir accès à des longueurs d'onde plus basse que 700nm pour effectuer notamment deux expériences :

* L'étude des matériaux II-VI : j'ai obtenu des résultats préliminaires[51] sur un échantillon de CdTe fourni par l'équipe de Dr.Wojciech Pacuski de l'université de Varsovie. La motivation de ce travail est l'étude du contrôle cohérent des

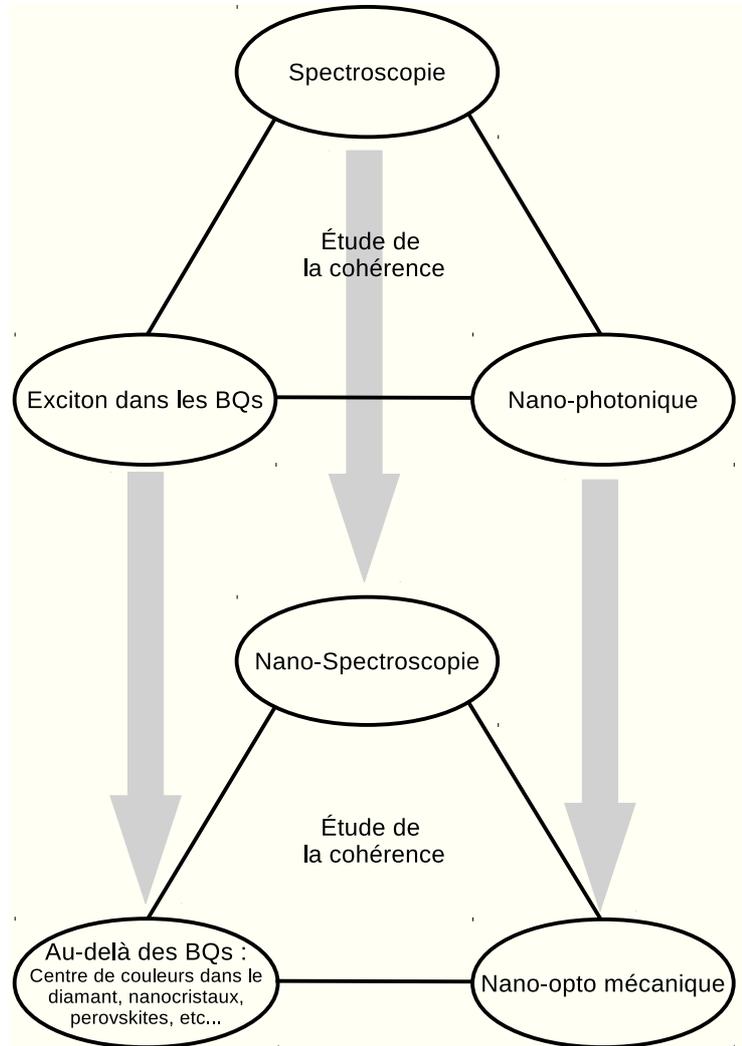


FIGURE 4.11 – **Perspective d'évolution des différents domaines de l'expériences**

spins uniques (CdTe + Mn) ainsi que de la forte réponse optique des phonons dans ces matériaux comme montré sur le Fig 4.13.

* L'étude de la cohérence excitonique dans les monocouches de WS₂ et MoS₂, dont les mesures et le travail d'analyse ont été faits par Dr.Tomek Jakubczyk[52]. Ce travail a permis une meilleur compréhension des dynamiques de densité dans les monocouches de TMDs.

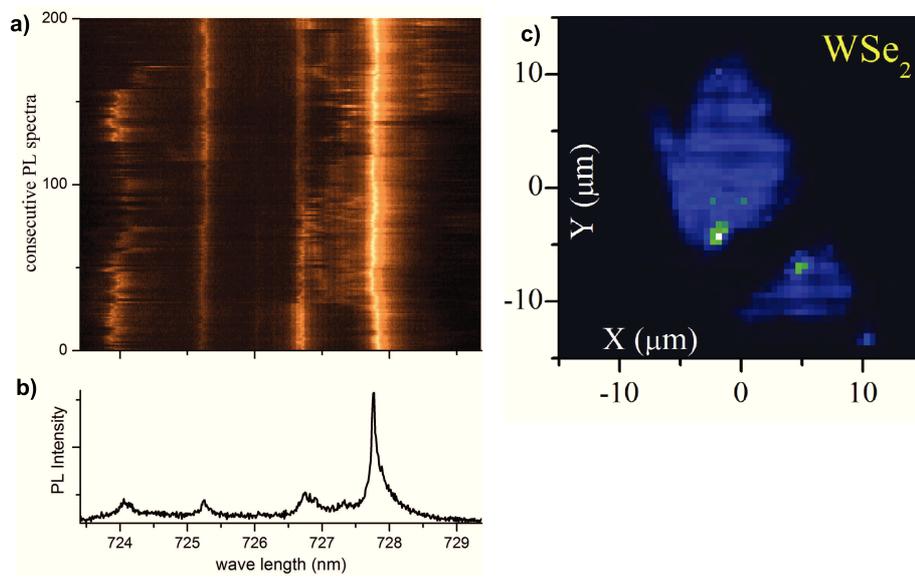


FIGURE 4.12 – **Observations d’émetteurs uniques dans une monocouche de WSe₂.** a) Spectres consécutif d’un émetteur unique montrant la variation spectrale au cours du temps des raies d’émissions. b) Spectre unique du même émetteur. c) Imagerie hyperspectrale de la monocouche de WSe₂ à 728nm montrant la position de l’émetteur unique.

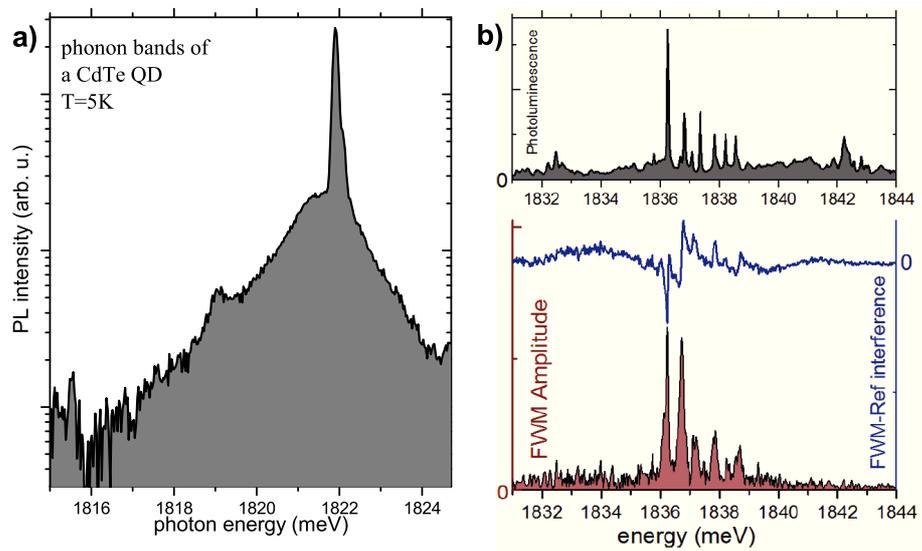


FIGURE 4.13 – Mesures effectuées sur un échantillon II-VI, contenant des boîtes quantiques CdTe dopés avec un atome unique de manganèse. a) Spectre de la réponse en photoluminescence d’une BQ de CdTe. b) Haut : Spectre en PL d’une boîte quantique avec un atome de manganèse. Bas : En bleu, frange d’interférence FWM. En rouge, amplitude du signal FWM provenant de cette frange.

Liste des publications et des conférences

Listes des publications

1. **V. Delmonte**, J.F. Specht, T. Jakubczyk, S. Höfling, M. Kamp, C. Schneider, W. Langbein, G. Nogues, M. Richter, J. Kasprzak, "Coherent coupling of individual quantum dots measured with phase-referenced two-dimensional spectroscopy : Photon echo versus double quantum coherence", *Phys. Rev. B* 96, 041124 (2017).
Available : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041124>
2. T. Jakubczyk, **V. Delmonte**, M. Koperski, K. Nogajewski, C. Faugeras, W. Langbein, M. Potemski, J. Kasprzak, "Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in MoSe₂ Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy", *Nano Letters*, 2016, 16 (9), pp 5333–5339.
Available : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01060>
3. Q. Mermillod, T. Jakubczyk, **V. Delmonte**, A. Delga, E. Peinke, J.-M. Gérard, J. Claudon, and J. Kasprzak, "Harvesting, Coupling, and Control of Single-Exciton Coherences in Photonic Waveguide Antennas", *Phys. Rev. Lett.* 116, 163903 , 2016
4. T. Jakubczyk, **V. Delmonte**, S. Fischbach, D. Wigger, D.E. Reiter, Q. Mermillod, P. Schnauber, A. Kaganskiy, J.-H. Schulze, André Strittmatter, S. Rodt, W. Langbein, T. Kuhn, S. Reitzenstein, J. Kasprzak, "Impact of Phonons on Dephasing of Individual Excitons in Deterministic Quantum Dot Microlenses" *ACS Photonics*, 2016, 3 (12), pp 2461–2466.
Available : <http://dx.doi.org/10.1021/acsphotonics.6b00707>

5. Q. Mermillod, D. Wigger, **V. Delmonte**, D. E. Reiter, C. Schneider, M. Kamp, S. Höfling, W. Langbein, T. Kuhn, G. Nogues, and J. Kasprzak, "Dynamics of excitons in individual InAs quantum dots revealed in four-wave mixing spectroscopy", *Optica* Vol. 3, Issue 4, pp. 377-384 (2016).
Available : <https://doi.org/10.1364/OPTICA.3.000377>
6. W. Pacuski, J-G. Rousset, **V. Delmonte**, T. Jakubczyk, K. Sobczak, J. Borysiuk, K. Sawicki, E. Janik, J. Kasprzak, "Antireflective photonic structure for coherent nonlinear spectroscopy of single magnetic quantum dots", *Crystal Growth & Design*, 2017, 17 (6), pp 2987–2992.
Available : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01596>

Présentation en conférences et séminaires

1. **Oral contribution**, 44th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductor, Wisła, Pologne, 2015, "Exciton inter-valley scattering in monolayers of WSe₂", **V. Delmonte**, T. Jakubczyk, K. Nogajewski, M. Koperski, A. Arora, C. Faugeras, W. Langbein, M. Potemski and J. Kasprzak.
2. **Oral contribution**, Colloque "Nanophotonique" pendant Les Journées de la Matière Condensée 2015, Strasbourg 2015, "Coherent nonlinear spectroscopy of an InAs quantum dot embedded in a photonic trumpet", Q. Mermillod, T. Jakubczyk, **V. Delmonte**, A. Delga, E. Peinke, J-M. Gérard, J. Claudon, J. Kasprzak.
3. **Poster contribution**, Colloque Franco-Germano-Coréen, Wurzburg, Allemagne, 2015, **V. Delmonte**
4. **Poster contribution**, 9th International Conference on Quantum Dots, 2016, Jeju, Corée du Sud, "Enhanced Harvesting of Single-Exciton Coherences Enabled by Photonic Structures", Q. Mermillod, S. Fischbach, **V. Delmonte**, T. Jakubczyk, A. Kaganskiy, J. Schulze, A. Strittmatter, S. Rodt, E. Peinke, J-M. Gerard, S. Reitzenstein, J. Claudon and J. Kasprzak.
5. **Poster contribution**, NOEKS, Dortmund, Allemagne, 2016, "Exploring Coherence in Layered Semiconductors", **V. Delmonte**, T. Jakubczyk, M. Koperski, K. Nogajewski, C. Faugeras, W. Langbein, M. Potemski, J. Kasprzak.

4.8 Conclusion

6. Poster contribution, School 'New Frontiers in 2D Materials', 2017, Villard de Lans, France, "Exploring exciton coherent dynamics in layered semiconductors", **V. Delmonte**.

Annexe A

Coherent coupling of individual quantum dots measured with phase-referenced two-dimensional spectroscopy : Photon echo versus double quantum coherence

Valentin Delmonte, Judith F. Specht, Tomasz Jakubczyk, Sven Höfling, Martin Kamp, Christian Schneider, Wolfgang Langbein, Gilles Nogues, Marten Richter, Jacek Kasprzak, Phys. Rev. B 96, 041124 (2017).

Available : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041124>

Coherent coupling of individual quantum dots measured with phase-referenced two-dimensional spectroscopy: Photon echo versus double quantum coherence

Valentin Delmonte,^{1,2} Judith F. Specht,³ Tomasz Jakubczyk,^{1,2} Sven Höfling,^{4,5} Martin Kamp,⁴ Christian Schneider,⁴ Wolfgang Langbein,⁶ Gilles Nogues,^{1,2} Marten Richter,³ and Jacek Kasprzak^{1,2,*}

¹Université Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

²CNRS, Institut Néel, “Nanophysique et Semiconducteurs” Group, F-38000 Grenoble, France

³Institut für Theoretische Physik, Nichtlineare Optik und Quantenelektronik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstrasse 36, D-10623 Berlin, Germany

⁴Technische Physik, University of Würzburg, Würzburg 97074, Germany

⁵SUPA, School of Physics and Astronomy, University of St. Andrews, St. Andrews KY16 9SS, United Kingdom

⁶School of Physics and Astronomy, Cardiff University, The Parade, Cardiff CF24 3AA, United Kingdom

(Received 9 March 2017; published 26 July 2017)

We employ two-dimensional (2D) coherent, nonlinear spectroscopy to investigate couplings within individual InAs quantum dots (QDs) and QD molecules. Swapping pulse ordering in a two-beam sequence permits one to distinguish between rephasing and nonrephasing four-wave mixing (FWM) configurations. We emphasize the nonrephasing case, allowing one to monitor two-photon coherence dynamics. Respective Fourier transform yields a double quantum 2D FWM map, which is corroborated with its single quantum counterpart, originating from the rephasing sequence. We introduce referencing of the FWM phase with the one carried by the driving pulses, overcoming the necessity of its active stabilization, as required in 2D spectroscopy. Combining single and double quantum 2D FWM provides a pertinent tool in detecting and ascertaining coherent coupling mechanisms between individual quantum systems, as exemplified experimentally.

DOI: [10.1103/PhysRevB.96.041124](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.041124)

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy conceived phase-locked, multipulse techniques, yielding multidimensional spectra by Fourier transforming temporal sequences into respective frequency coordinates [1,2]. The possibility to spread the response of biological or chemical molecules of high structural complexity, especially proteins, across many axes enabled one to assess their spatial form and to understand interatomic interactions and couplings. The idea to selectively address and evolve subsets of transitions from congested spectra via a multipulse toolbox, and then projecting the results onto two-dimensional (2D) or three-dimensional diagrams, is a far-reaching legacy of NMR. At a juncture of coherent spectroscopy and condensed matter physics, 2D spectroscopy provided insight into the dynamics and couplings of many-body optical excitations in solids, in particular, of excitons in semiconductor quantum wells [3–5] and novel 2D layered materials [6], as well as in ensembles of quantum dots [7,8] (QDs) or nanocrystals [9]. A principal tool in these investigations is *k*-resolved four-wave mixing (FWM) spectroscopy and its extensions probing multiwave mixing processes [4].

FWM spectroscopy has been exploited over the years to study Coulomb interactions and related ultrafast coherent dynamics of excitons in semiconductors [10–14]. In these ensemble experiments, a strong inhomogeneous broadening usually is an obstacle to implement coherent control protocols.

This issue is largely overcome when restricting the study to individual excitons. Moreover, in an exciting context of optical information processing in solids, establishing controlled channels of coupling within a set of few-level systems represents a truly challenging goal. For these reasons, it is necessary to access the coherence of individual excitons, and then to ascertain the mechanism of their coherent interactions, involving both Coulomb (local) and radiation (long-range) mediated phenomena. The present Rapid Communication represents a step forward in this field.

FWM microscopy of single QD excitons [15] was previously accomplished by phase-sensitive optical heterodyning combined with interferometric detection, efficiently subtracting resonant background and permitting colinear geometry of the excitation pulses. Recently, the detection sensitivity of intrinsically weak single QD FWM has been enhanced substantially by using photonic nanostructures, improving the QD coupling with external laser beams [16–18]. Here, we perform FWM spectroscopy of individual InAs QDs embedded in a low-*Q* semiconductor microcavity [19]. We point out two advancements with respect to our recent reports [16,20]: First, we demonstrate 2D FWM constructed from two-photon coherences—known as double quantum 2D FWM [21–24]—driven on *individual* transitions, specifically QD exciton-biexciton systems (*GXB*) [25]. Second, we introduce referencing of the FWM phase, offering a convenient alternative for its active stabilization, which is widely believed to be required in 2D spectroscopy. Using the one-quantum and two-quantum spectroscopy, we have measured single QDs and a QD molecule. A comparison of the spectra signatures to theory allowed us to identify the nature of the internal coupling mechanism in the QD molecule system. Our work shows that the combined single and double quantum 2D spectroscopy is a powerful tool to reveal and understand coherent coupling

*jacek.kasprzak@neel.cnrs.fr

Published by the American Physical Society under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license. Further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the published article's title, journal citation, and DOI.

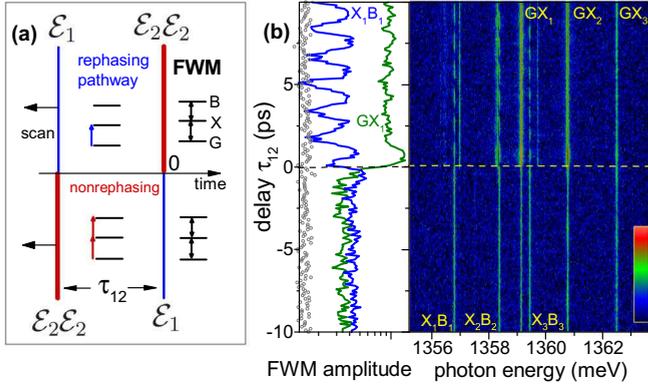


FIG. 1. Rephasing and nonrephasing pathways in two-beam four-wave mixing of individual quantum dots. (a) Two possible pulse sequences in the so-called positive (negative) delays τ_{12} , corresponding to the rephasing (nonrephasing) pathways. The nonrephasing pathway involves a two-photon coherence between the ground state (G) and a two-particle state, here, a quantum dot biexciton (B). (b) Measured FWM amplitude as a function of τ_{12} on a few InAs QDs embedded in a low- Q microcavity. Impinging $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ intensities of (150, 600) nW correspond to pulse areas of around $(0.4\pi, 0.8\pi)$, significantly beyond the $\chi^{(3)}$ limit, generating a pronounced exciton-biexciton beating.

and excitation transfer mechanisms—an interdisciplinary issue spanning from biology and photochemistry, to quantum engineering. The results are especially pertinent for the latter area, as we open different avenues of research in the quantum control of optically active nanoscopic two-level and few-level systems in solids.

To acquire the FWM spectra [16], we use a pair of 100 fs laser pulses, \mathcal{E}_1 and \mathcal{E}_2 , with a variable delay τ_{12} , positive for \mathcal{E}_1 leading. They are frequency shifted by $\Omega_1 = 80$ MHz and $\Omega_2 = 80.77$ MHz, respectively, using acousto-optic deflectors. A FWM heterodyne beat with a reference field \mathcal{E}_R is retrieved at $2\Omega_2 - \Omega_1 = 81.54$ MHz frequency, carrying the lowest-order response $\mathcal{E}_1^* \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_2$ (where \star denotes complex conjugate) and also higher orders with the same phase evolution. The signal is spectrally dispersed using a spectrometer, detected with a CCD camera and retrieved in amplitude and phase by applying spectral interferometry. \mathcal{E}_R arrives a few picoseconds prior to \mathcal{E}_2 , unless specified otherwise.

As shown in Fig. 1(a), in two-beam FWM, the first pulse \mathcal{E}_1 induces coherence, which evolves during τ_{12} , to be then converted into FWM by the second pulse \mathcal{E}_2 . The lowest electronic excitations of a neutral QD can be cast into three categories of states: a ground state (G), single excitons (X), and two-exciton states, known as biexcitons (B). GX transitions are addressed by one-photon coherence driven by \mathcal{E}_1 , which is converted to FWM of GX and XB by a density grating $\mathcal{E}_1^* \mathcal{E}_2$ on G and X [20,26]. Inverting the temporal ordering of the two light pulses, a GB transition can be inspected by a two-photon coherence induced by \mathcal{E}_2 , transformed into FWM of both transitions at the arrival of \mathcal{E}_1 [20,26]. The simple three-level system of Fig. 1(a) illustrates the case of a neutral QD driven along one of its polarization axes. For a single two-level system, such as a QD trion, FWM can be only

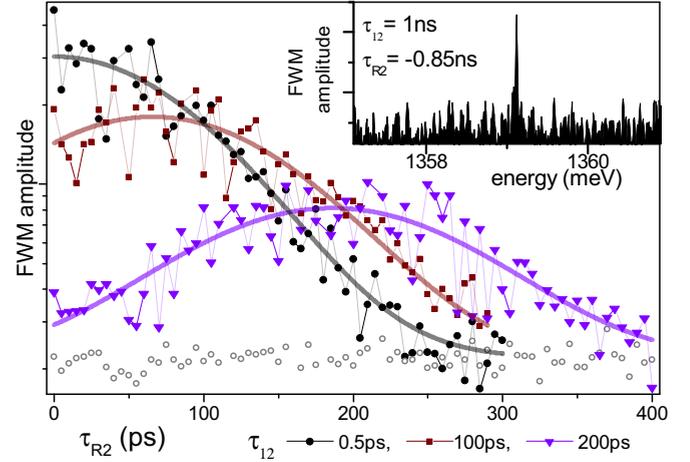


FIG. 2. Photon-echo formation on a single QD exciton measured upon a FWM rephasing pathway. The delay τ_{R2} , between the reference \mathcal{E}_R and \mathcal{E}_2 , is scanned for different values of τ_{12} , as indicated. Formation of the photon echo is observed: A Gaussian form of the FWM transient is fully recovered for $\tau_{12} > \hbar/\sigma$. Temporal width of the echo yields the inhomogeneous broadening σ . Inset: By adjusting τ_{R2} , one shifts the temporal detection window towards the echo, such that the FWM signal can be retrieved via spectral interference even for delays exceeding the temporal resolution of the setup, defined by the spectrometer. This is here exemplified for $\tau_{12} = 1$ ns and $\tau_{R2} = -0.85$ ns.

created for $\tau_{12} > 0$ from one-photon coherence induced by \mathcal{E}_1 , since the trion system cannot be doubly excited within the employed spectral bandwidth. In fact, two transitions in Fig. 1(b) show strictly no signal for $\tau_{12} < 0$ and are attributed to trion transitions. Therein, we also recognize pairs of exciton biexcitons, labeled as $GX_1-X_1B_1$, $GX_2-X_2B_2$, and $GX_3-X_3B_3$, occurring in three distinct QDs. FWM exhibits a pronounced beating as a function of $\tau_{12} > 0$, with a period corresponding to B binding energy, which is induced beyond the $\chi^{(3)}$ regime by high-order contributions propagating at the FWM frequency [20,27]. Instead, for $\tau_{12} < 0$, FWM is equally created on GX and XB transitions, with no beating.

A time-resolved FWM transient created upon the two pulse configurations displays different characteristics. For $\tau_{12} > 0$, there is a phase conjugation between \mathcal{E}_1 and FWM. Owing to the rephasing, FWM of an inhomogeneously broadened system has a Gaussian form, with a maximum at $t = \tau_{12}$ and temporal width inversely proportional to the probed spectral inhomogeneous broadening σ . Importantly, the time-integrated amplitude of such a photon echo is not sensitive on σ , instead, the homogeneous broadening is probed through the τ_{12} dependence. At a level of individual transitions, σ is accumulated due to a residual spectral wandering in time-averaged measurements [17,18,26,28]. For σ in the μeV range, which is a case even for high-quality QD systems, the echo width becomes comparable to or larger than the temporal sensitivity, given by the spectrometer resolution (here about 120 ps). To demonstrate the formation of such a broad echo [18], we scan the delay τ_{R2} , between \mathcal{E}_R and \mathcal{E}_2 , for three different τ_{12} , as shown in Fig. 2. The echo develops fully only for $\tau_{12} = 200$ ps, and from its width [full width at half maximum

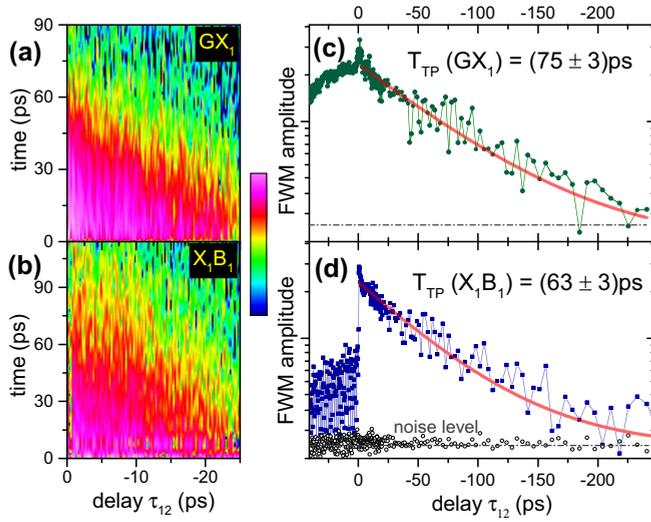


FIG. 3. Coherent dynamics of an exciton-biexciton system measured at the nonrephasing FWM configuration, $\tau_{12} < 0$. (a), (b) Time-resolved FWM transient measured at GX_1 and X_1B_1 for negative delays. Due to the nonrephasing configuration, the FWM decay becomes more pronounced when increasing delay. (c), (d) Two-photon coherence dynamics, induced between G and B (also known as a biexciton coherence), measured at the nonrephasing FWM configuration. The two-photon dephasing time is retrieved from the exponential decay of GX_1 and X_1B_1 transitions.

(FWHM)] $t_\sigma = \hbar/\sigma = (214 \pm 33)$ ps we retrieve spectral inhomogeneous broadening $8 \ln(2)\sigma = 8 \ln(2)\hbar/t_\sigma = (17 \pm 3)$ μeV (FWHM). By advancing τ_{R2} sufficiently close to the maximum of the echo, the temporal detection window is brought toward its maximum, permitting one to retrieve FWM spectral interference for delays significantly exceeding the temporal sensitivity of the spectrometer, as shown in the inset for $\tau_{12} = 1$ ns and $\tau_{R2} = -0.85$ ns.

For $\tau_{12} < 0$ there is no strict phase conjugation between two-photon coherence and FWM, and therefore the photon echo is absent. In Figs. 3(a) and 3(b) we show (t, τ_{12}) -resolved maps of the FWM amplitude measured on the GX_1 and X_1B_1 transitions, respectively. As τ_{12} is increased towards more negative values, FWM decay becomes more pronounced, owing to a nonrephasing character of the signal. The two-photon coherence dynamics of GX_1 and X_1B_1 , i.e., respective time-integrated FWM vs τ_{12} , are presented in Figs. 3(a) and 3(b). From the exponential decay of GX_1 and X_1B_1 we retrieve two-photon (biexciton) dephasing [29,30] $T_{TP}(GX_1, X_1B_1) = (75 \pm 3, 65 \pm 3)$ ps. Similar values of T_{TP} are obtained by analyzing two other GX - XB pairs. Note that, in homogeneously broadened GXB systems, T_{TP} should be the same when inferring it either from the GX or XB transition. A slightly faster biexciton dephasing evaluated from the X_1B_1 decay is attributed to its stronger inhomogeneous broadening via spectral wandering with respect to GX_1 : The latter is due to energy fluctuations of the exciton level only, whereas the former is sensitive on wandering of both the exciton and biexciton levels [31,32]. These spectral fluctuations do not have to be correlated, and thus yield a shorter T_{TP} when reading it out from X_1B_1 .

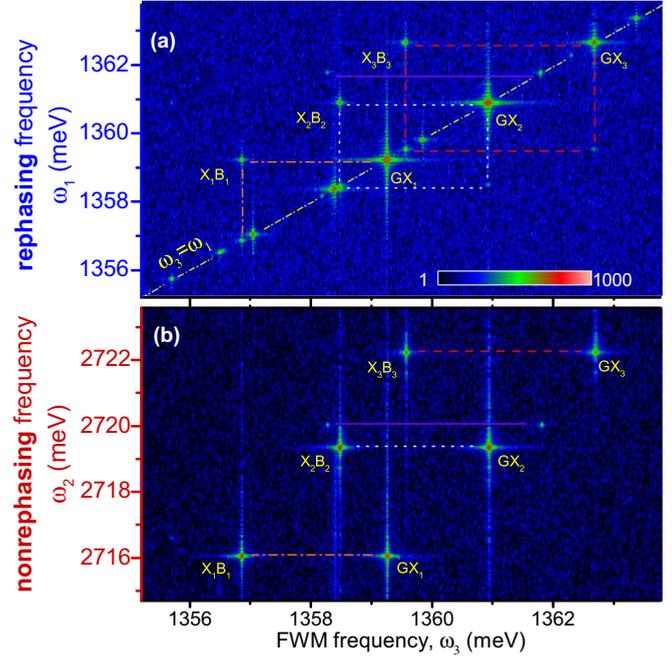


FIG. 4. Two-dimensional FWM spectroscopy of exciton complexes in a few InAs QDs probed along the (a) rephasing and (b) nonrephasing pathways. Four exciton-biexciton systems in different QDs are indicated dashed-dotted, dotted, dashed, and solid lines, respectively.

To illustrate couplings in the probed system of a few QDs, we Fourier transform $\text{FWM}(\omega_3, \tau_{12})$ sequences with respect to the delay τ_{12} . The experimental setup is encapsulated, providing a passive stabilization of the phase during the acquisition. However, the phase relationship between FWM measured for subsequent τ_{12} is inevitably lost and can only be achieved via active stabilization [33,34], which is not implemented here. Knowledge of the FWM phase for subsequent delays τ_{12} is a precondition to execute the Fourier transform yielding 2D FWM. In our previous works [20,35], we have circumvented this issue by imposing a phase relationship onto the data by choosing a separated transition in the spectral domain, acting as a local oscillator, and setting its phase to zero for all delays. We then applied this phase factor globally to the full spectrum, adjusting all other frequencies versus τ_{12} , accordingly. Such a transformation remains justified, as long as the guiding transition to correct for, in particular, exhibiting no coherent coupling, is available in the spectrum. This generally is not the case. To overcome this experimental limitation, we have conceived a post-treatment protocol permitting one to reference the FWM phase, using auxiliary spectral interferences of \mathcal{E}_R with the driving pulses (see Sec. II A of the Supplemental Material [36] for a description of the phase-referencing protocol).

In Fig. 4 we present 2D FWM obtained from the set of QDs highlighted in Fig. 1. For $\tau_{12} > 0$, FWM generated by all resonances driven by \mathcal{E}_1 forms a diagonal in the resulting 2D spectrum. This includes single trions and neutral excitons, but also biexcitons—the latter can directly be driven by \mathcal{E}_1 beyond the $\chi^{(3)}$ limit [20], as applied here (an example of the 2D FWM of GXB systems in the $\chi^{(3)}$ limit is provided in

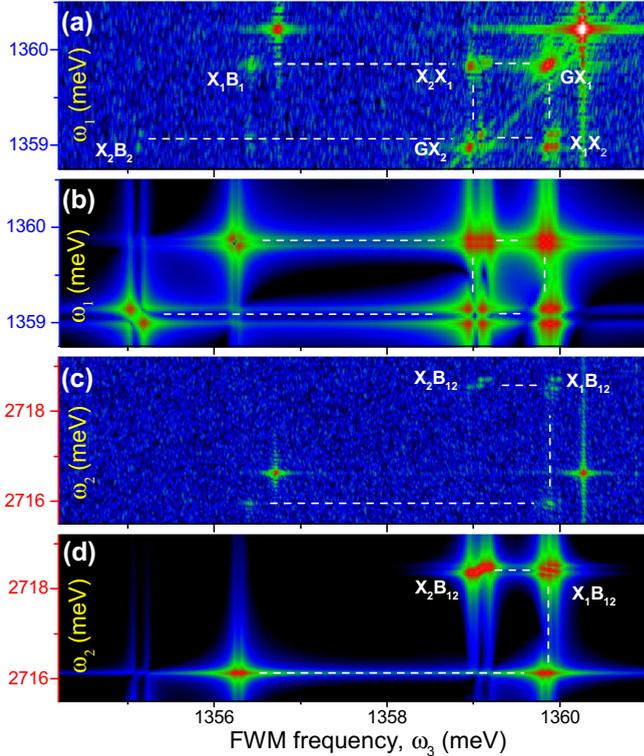


FIG. 5. Quantum dot molecule, consisting of two electrostatically coupled InAs QDs, observed in single and double quantum 2D FWM. Measured (a) rephasing and (c) nonrephasing 2D FWM spectra revealing coherent couplings between two QDs. Corresponding simulations (see Sec. I C of the Supplemental Material [36] for details regarding the model parameters) are shown in (b) and (d). The signatures belonging to this QD molecule are marked by dashed lines. An additional exciton-biexciton pair in (a) and (c) at (1360.3, 1356.8) meV occurs in other QDs not involved in the molecule formation, thus not included in the calculated spectra.

Fig. S6 of the Supplemental Material [36]). The biexcitons are off-diagonally shifted by their respective binding energies of a few meV, and form squarelike features in 2D FWM under strong excitation, i.e., close to the $(\pi/2, \pi)$ area of $(\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2)$ pulses. 2D FWM resulting from $\tau_{12} < 0$ is shown in Fig. 4(b). FWM originates from a corresponding two-photon resonance driven by \mathcal{E}_2 . Here, the two-photon energy corresponds to the sum of GX and XB transition energies. In such nonrephasing 2D FWM, we retrieve the response of GXB systems, whereas exciton complexes without doubly excited states within the excitation bandwidth, such as singly charged QDs, do not contribute.

Figures 5(a) and 5(c) show the measured rephasing and nonrephasing 2D spectra recorded at another position at the sample. In the following, we focus on the two QDs that show up as transitions GX_1 and GX_2 on the diagonal of the rephasing spectrum with resonance energies $E_1 = 1359.7$ meV and $E_2 = 1358.95$ meV—via hyperspectral imaging these are found to be within a $0.5 \mu\text{m}$ vicinity [35] (see Fig. S7 of the Supplemental Material [36] for experimental results regarding the FWM imaging). The peak pattern highlighted by the dashed lines differs from the signatures observed in Fig. 4

in two major respects: First, the spin-orbit coupling of the two circularly polarized excitons within each QD leads to linearly polarized exciton eigenstates, where each QD is described by a four-level system [20]. This causes a splitting of each exciton resonance on the diagonal of the rephasing spectrum into clusters of four peaks, observed in Figs. 5(a) and 5(c). Second, besides the X_1B_1 and X_2B_2 peaks that are redshifted along the FWM axis by the intradot biexciton binding energies $\Delta_1 = -3.3$ meV and $\Delta_2 = -3.6$ meV, respectively, we observe two off-diagonal cross peaks labeled X_2X_1 and X_1X_2 at the spectral positions $(\omega_3 = E_2; \omega_1 = E_1)$ (upper cross peak) and $(\omega_3 = E_1; \omega_1 = E_2)$ (lower cross peak). The appearance of these cross peaks clearly indicates a coherent interdot coupling between the two QDs: The electrostatic Coulomb coupling leads to an energy renormalization of the interdot biexciton B_{12} consisting of one exciton in each QD. The biexciton shift lifts the symmetry of the lower GX_1 (GX_2) and higher X_1B_{12} (X_2B_{12}) transitions, such that the quantum pathways involving these transitions no longer destructively interfere and cross peaks show up [35]. (See Sec. I of the Supplemental Material [36] for theoretical details. A level scheme of the considered QD molecule, including all coupling-induced energy shifts, is shown in Fig. S1.) The electrostatic interaction Δ_{12} between two excitons located in two different QDs is small compared to the intradot biexciton binding energies Δ_1 and Δ_2 . In fact, the spectrally resolved FWM amplitude [see Fig. S7 of the Supplemental Material [36] for experimental results regarding the spectrally resolved FWM amplitude retrieved from the 2D FWM spectrum shown in Fig. 5(a)] reveals that it is only of the order of $\Delta_{12} = 90 \mu\text{eV}$ and it shifts the interdot biexciton towards higher energies, showing up as blueshifted [37] high-energy shoulders of the exciton resonance peaks. This interpretation is supported by calculations [38] of the rephasing and nonrephasing 2D signals depicted in Figs. 5(b) and 5(d) (see Sec. I of the Supplemental Material [36] for details regarding calculations of the FWM response).

In the nonrephasing two-quantum spectrum, the coupling of the two QDs manifests itself in a peak pair labeled X_1B_{12} and X_2B_{12} at the interaction-shifted two-exciton transition GB_{12} (energy $\omega_2 = E_1 + E_2 + \Delta_{12} = 2718.74$ meV) with FWM frequencies $\omega_3 = E_1 = 1359.7$ meV and $\omega_3 = E_2 = 1358.95$ meV, respectively. Theoretical calculations (see Sec. I of the Supplemental Material [36] for details regarding calculations of the FWM response) also suggest that exciton transfer processes between the two QDs such as a dipole-induced (Förster) interaction and Dexter-type coupling via a wave-function overlap are negligible [39]: First, these coupling types are expected to be in the μeV range [35] and therefore difficult to detect considering our spectrometer resolution of $25 \mu\text{eV}$. Second, they would lead to additional peaks for an intradot biexciton in one QD after the first pulse has created a single exciton in the other QD. These peaks are not observed in the spectra, indicating that exciton transfer elements are negligible (see Sec. I C and Fig. S3 of the Supplemental Material [36] for theoretical simulations of the FWM spectra involving different origins of the coherent coupling).

An interesting feature about the observed QD molecule is that, in contrast to the other isolated exciton-biexciton systems, the two coupled QDs show a pronounced fine-structure splitting (FSS) of the order of 60 and 140 μeV ,

respectively. This is around five times higher than the FSS typically present in these QDs [20]. Moreover, the FSS of the other isolated exciton-biexciton systems in our sample (see also Fig. 4) is not visible since the direction of the linear excitation/reference polarization was chosen to be parallel to the anisotropy axis. The observation of such a pronounced FSS only for the resonances associated with the QD molecule therefore suggests that the spatial proximity of the two coupled QDs altered the local symmetry of the confinement, changing the magnitude of the FSS and the polarization of the excitonic transitions.

In summary, we have implemented phase-referenced double quantum 2D FWM spectroscopy of individual quantum systems. By merging it with a single quantum counterpart, we have ascertained coherent couplings between excitons, the structure of (bi)exciton states, and coupling energies in single InAs QDs and in a quantum dot molecule. The optical selection rules of the latter were investigated theoretically.

This methodology is appealing to infer electronic couplings and charge transfer in deterministically defined QD molecules [40,41] and propagative coherence in photonic molecules [42]. By merging it with a recently developed multiwave mixing toolbox [16], it could be also used to visualize and control polaritonic couplings in solid state cavity-quantum electrodynamics [43].

Note added. Recently, we became aware of a report of 2D FWM in rephasing and nonrephasing configurations of individual transitions in interface fluctuation QDs in Ref. [44].

We gratefully acknowledge the financial support by the European Research Council (ERC) Starting Grant PICSSEN (Grant No. 306387). J.F.S. and M.R. acknowledge financial support by Deutsche Forschungsgemeinschaft through SFB 787 B1 and GRK 1558 A4. Financial support by the state of Bavaria is acknowledged.

-
- [1] K. Wüthrich, *J. Biomol. NMR* **27**, 13 (2003).
- [2] L. M. K. Vandersypen and I. L. Chuang, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 1037 (2005).
- [3] K. W. Stone, K. Gundogdu, D. B. Turner, X. Li, S. T. Cundiff, and K. A. Nelson, *Science* **324**, 1169 (2009).
- [4] D. Turner and K. Nelson, *Nature (London)* **466**, 1089 (2010).
- [5] G. Moody, I. A. Akimov, H. Li, R. Singh, D. R. Yakovlev, G. Karczewski, M. Wiater, T. Wojtowicz, M. Bayer, and S. T. Cundiff, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 097401 (2014).
- [6] K. Hao, L. Xu, P. Nagler, A. Singh, K. Tran, C. K. Dass, C. Schüller, T. Korn, X. Li, and G. Moody, *Nano Lett.* **16**, 5109 (2016).
- [7] G. Moody, R. Singh, H. Li, I. A. Akimov, M. Bayer, D. Reuter, A. D. Wieck, A. S. Bracker, D. Gammon, and S. T. Cundiff, *Phys. Rev. B* **87**, 041304 (2013).
- [8] G. Moody, R. Singh, H. Li, I. A. Akimov, M. Bayer, D. Reuter, A. D. Wieck, and S. T. Cundiff, *Phys. Rev. B* **87**, 045313 (2013).
- [9] E. Cassette, J. C. Dean, and G. D. Scholes, *Small* **12**, 2234 (2016).
- [10] H. Wang, K. Ferrio, D. G. Steel, Y. Z. Hu, R. Binder, and S. W. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1261 (1993).
- [11] M. U. Wehner, M. H. Ulm, D. S. Chemla, and M. Wegener, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1992 (1998).
- [12] D. S. Chemla and J. Shah, *Nature (London)* **411**, 549 (2001).
- [13] J. M. Shacklette and S. T. Cundiff, *Phys. Rev. B* **66**, 045309 (2002).
- [14] T. Voss, I. Rückmann, J. Gutowski, V. M. Axt, and T. Kuhn, *Phys. Rev. B* **73**, 115311 (2006).
- [15] W. Langbein and B. Patton, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017403 (2005).
- [16] F. Fras, Q. Mermillod, G. Nogues, C. Hoarau, C. Schneider, M. Kamp, S. Höfing, W. Langbein, and J. Kasprzak, *Nat. Photonics* **10**, 155 (2016).
- [17] Q. Mermillod, T. Jakubczyk, V. Delmonte, A. Delga, E. Peinke, J.-M. Gérard, J. Claudon, and J. Kasprzak, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 163903 (2016).
- [18] T. Jakubczyk, V. Delmonte, S. Fischbach, D. Wigger, D. E. Reiter, Q. Mermillod, P. Schnauber, A. Kaganskiy, J.-H. Schulze, A. Strittmatter, S. Rodt, W. Langbein, T. Kuhn, S. Reitzenstein, and J. Kasprzak, *ACS Photonics* **3**, 2461 (2016).
- [19] S. Maier, P. Gold, A. Forchel, N. Gregersen, J. Mørk, S. Höfing, C. Schneider, and M. Kamp, *Opt. Express* **22**, 8136 (2014).
- [20] Q. Mermillod, D. Wigger, V. Delmonte, D. E. Reiter, C. Schneider, M. Kamp, S. Höfing, W. Langbein, T. Kuhn, G. Nogues, and J. Kasprzak, *Optica* **3**, 377 (2016).
- [21] J. Kim, S. Mukamel, and G. D. Scholes, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1375 (2009).
- [22] D. Karaiskaj, A. D. Bristow, L. Yang, X. Dai, R. P. Mirin, S. Mukamel, and S. T. Cundiff, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 117401 (2010).
- [23] D. B. Turner, P. Wen, D. H. Arias, and K. A. Nelson, *Phys. Rev. B* **84**, 165321 (2011).
- [24] X. Dai, M. Richter, H. Li, A. D. Bristow, C. Falvo, S. Mukamel, and S. T. Cundiff, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 193201 (2012).
- [25] B. P. Fingerhut, M. Richter, J.-W. Luo, A. Zunger, and S. Mukamel, *Ann. Phys.* **525**, 31 (2013).
- [26] J. Kasprzak, S. Portolan, A. Rastelli, L. Wang, J. D. Plumhof, O. G. Schmidt, and W. Langbein, *New J. Phys.* **15**, 055006 (2013).
- [27] W. Langbein, T. Meier, S. Koch, and J. Hvam, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 1318 (2001).
- [28] B. Patton, W. Langbein, U. Woggon, L. Maingault, and H. Mariette, *Phys. Rev. B* **73**, 235354 (2006).
- [29] E. J. Mayer, G. O. Smith, V. Heuckeroth, J. Kuhl, K. Bott, A. Schulze, T. Meier, D. Bennhardt, S. W. Koch, P. Thomas, R. Hey, and K. Ploog, *Phys. Rev. B* **50**, 14730(R) (1994).
- [30] H. P. Wagner, W. Langbein, and J. M. Hvam, *Phys. Rev. B* **59**, 4584 (1999).
- [31] W. Langbein and J. M. Hvam, *Phys. Rev. B* **61**, 1692 (2000).
- [32] W. Langbein and J. M. Hvam, *Phys. Status Solidi A* **190**, 167 (2002).
- [33] A. D. Bristow, D. Karaiskaj, X. Dai, and S. T. Cundiff, *Opt. Express* **16**, 18017 (2008).
- [34] J. Helbing and P. Hamm, *J. Opt. Soc. Am. B* **28**, 171 (2011).
- [35] J. Kasprzak, B. Patton, V. Savona, and W. Langbein, *Nat. Photonics* **5**, 57 (2011).
- [36] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.96.041124> for auxiliary theoretical analysis and experimental results.

- [37] J. Kasprzak and W. Langbein, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 1766 (2012).
- [38] D. Abramavicius, B. Palmieri, D. V. Voronine, F. Sanda, and S. Mukamel, *Chem. Rev.* **109**, 2350 (2009).
- [39] J. F. Specht, A. Knorr, and M. Richter, *Phys. Rev. B* **91**, 155313 (2015).
- [40] E. A. Stinaff, M. Scheibner, A. S. Bracker, I. V. Ponomarev, V. L. Korenev, M. E. Ware, M. F. Doty, T. L. Reinecke, and D. Gammon, *Science* **311**, 636 (2006).
- [41] P.-L. Ardel, K. Gawarecki, K. Müller, A. M. Waeber, A. Bechtold, K. Oberhofer, J. M. Daniels, F. Klotz, M. Bichler, T. Kuhn, H. J. Krenner, P. Machnikowski, and J. J. Finley, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 077401 (2016).
- [42] S. Kapfinger, T. Reichert, S. Lichtmannecker, K. Müller, J. J. Finley, A. Wixforth, M. Kaniber, and H. J. Krenner, *Nat. Commun.* **6**, 8540 (2015).
- [43] F. Albert, K. Sivalertporn, J. Kasprzak, M. Strauß, C. Schneider, S. Höffing, M. Kamp, A. Forchel, S. Reitzenstein, E. A. Muljarov, and W. Langbein, *Nat. Commun.* **4**, 1747 (2013).
- [44] E. W. Martin and S. T. Cundiff, [arXiv:1705.04730](https://arxiv.org/abs/1705.04730).

Annexe B

Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in MoSe₂ Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy

Jakubczyk, Tomasz and **Delmonte, Valentin** and Fischbach, Sarah and Wigger, Daniel and Reiter, Doris E. and Mermillod, Quentin and Schnauber, Peter and Kaganskiy, Arsenty and Schulze, Jan-Hindrik and Strittmatter, Andre and Rodt, Sven and Langbein, Wolfgang and Kuhn, Tilmann and Reitzenstein, Stephan and Kasprzak, Jacek, *Nano Lett.*, 2016, 16 (9), pp 5333–5339.

Available : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01060>

Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in MoSe₂ Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy

Tomasz Jakubczyk,^{†,‡} Valentin Delmonte,^{†,‡} Maciej Koperski,^{§,||} Karol Nogajewski,[§] Clément Faugeras,[§] Wolfgang Langbein,[⊥] Marek Potemski,[§] and Jacek Kasprzak^{*,†,‡}

[†]Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

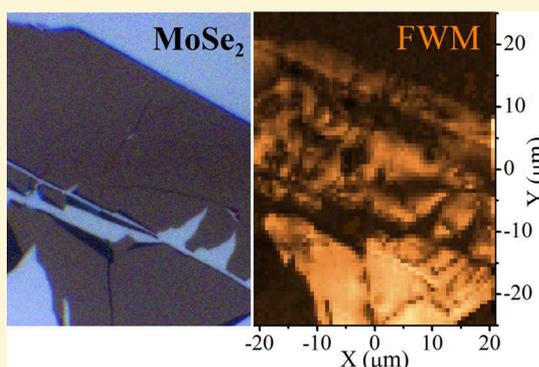
[‡]CNRS, Institut Néel, “Nanophysique et Semiconducteurs” group, F-38000 Grenoble, France

[§]Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, CNRS-UGA-UPS-INSA-EMFL, 25 Av. des Martyrs, 38042 Grenoble, France

^{||}Institute of Experimental Physics, Faculty of Physics, University of Warsaw, ul. Pasteura 5, 02-093 Warsaw, Poland

[⊥]Cardiff University School of Physics and Astronomy, The Parade, Cardiff CF24 3AA, United Kingdom

ABSTRACT: By implementing four-wave mixing (FWM) microspectroscopy, we measure coherence and population dynamics of the exciton transitions in monolayers of MoSe₂. We reveal their dephasing times T_2 and radiative lifetime T_1 in a subpicosecond (ps) range, approaching $T_2 = 2T_1$ and thus indicating radiatively limited dephasing at a temperature of 6 K. We elucidate the dephasing mechanisms by varying the temperature and by probing various locations on the flake exhibiting a different local disorder. At the nanosecond range, we observe the residual FWM produced by the incoherent excitons, which initially disperse toward the dark states but then relax back to the optically active states within the light cone. By introducing polarization-resolved excitation, we infer intervalley exciton dynamics, revealing an initial polarization degree of around 30%, constant during the initial subpicosecond decay, followed by the depolarization on a picosecond time scale. The FWM hyperspectral imaging reveals the doped and undoped areas of the sample, allowing us to investigate the neutral exciton, the charged one, or both transitions at the same time. In the latter, we observe the exciton–trion beating in the coherence evolution indicating their coherent coupling.



The identification of atomically thin solids¹ resulted in the development of the intriguing physics of graphene, followed by the emerging technological applications.^{2,3} Also, it stimulated a rapid progress in fundamental studies of thin films extracted from other than graphite layered materials, such as semiconducting transition metal dichalcogenides (S-TMDs). The bandgap of S-TMDs converts from indirect to direct, when reducing the material thickness to a single monolayer,⁴ enabling exceptionally strong excitonic transitions. Owing to the breakdown of out of plane translational symmetry for two-dimensional systems, the coupling of excitons with light is boosted,⁵ resulting in their short radiative lifetime and thus increased oscillator strength μ . Excitons in S-TMD monolayers display large binding energies E_B of several hundreds of meV^{6–9}—an increase by 1–2 orders of magnitude with respect to a typical semiconductor quantum well.^{10,11} The observed excitonic absorption in S-TMDs reaches the values as high as 10%,¹² illustrating an exceptionally strong μ in these systems and implying a radiative lifetime in the subpicosecond (subps) range,¹³ as recently observed in monolayers of WSe₂^{14,15} and other emerging two-dimensional systems, namely, nanoplatelets.²⁷ The robust coupling with light is attractive in

prospective applications, especially for photodetectors.³ It is also appealing in optical fundamental studies, for instance in polaritonics¹⁶ and nonlinear spectroscopy.^{15,17,19}

The large μ in S-TMDs gives rise to a giant nonlinear optical response, which is investigated in this work via three-pulse four-wave mixing (FWM) microspectroscopy. This approach offers a direct access to the exciton coherence and population dynamics with a time resolution limited only by the duration of the laser pulses, which resonantly excite targeted optical transitions. Indeed, time-resolved nonresonant photoluminescence measurements,¹⁸ offer insufficient time-resolution to infer subs evolution and involve complex relaxation pathways. Instead, resonant experiments,^{15,19} also investigating internal transitions¹⁴ occurring in the THz domain, have recently revealed ultrafast radiative recombination of the exciton ground state in WSe₂.

In this work, we show that the optical dephasing time T_2 of the neutral exciton transition (EX) in a monolayer of MoSe₂ is

Received: March 11, 2016

Revised: August 4, 2016

Published: August 12, 2016

intrinsically limited by the EX ultrafast radiative recombination T_1 . In contrast to previous works inferring optical coherence in S-TMDs,^{15,19} we take advantage of the microspectroscopy approach, employing the laser beams focused down to the diffraction limited size of $0.7 \mu\text{m}$ (full width at half-maximum, fwhm). Such implementation is used to perform the FWM hyperspectral imaging,²⁰ which discriminates the exciton charge state across the sample and helps to reveal the striking features of coherent coupling between the neutral and charged excitons. We demonstrate that the EX linear response inferred via microreflectance is affected by the inhomogeneous broadening ξ also on a sub μm scale, evidenced by the photon echo formation in the FWM transients.²¹ The analysis of the FWM delay dependence yields $T_2 \simeq 2T_1$, occurring on a subps time scale. A spatially resolved study shows that T_2 depends on the local disorder varying on a sub μm scale. From the temperature-dependent homogeneous line width, we determine the dephasing due to phonon interaction. We also monitor the density dynamics of excitons, which is governed by the interplay between bright states within the light cone and various available dark states.

Sample and Experiment. The investigated MoSe₂ monolayers were fabricated by means of polydimethylsiloxane-based exfoliation of bulk crystals, purchased from HQ Graphene, and transferred onto a Si/SiO₂ substrate. Relatively large monolayer flakes of up to $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ size have been obtained and placed in an optical He-flow cryostat.

To infer both the coherence and the population dynamics of excitons, we retrieved their FWM by implementing a three-beam configuration²⁰ of the heterodyne spectral interferometry.²¹ This technique has been proven as an efficient detection scheme of optical nonlinearities in a solid, until now only employed to retrieve wave mixing signals generated by individual transitions in semiconductor quantum dots.^{20,21,25} FWM is an optical polarization created with short, resonant driving pulses; \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 and \mathcal{E}_3 , as depicted in Figure 1 a. In the third-order ($\chi^{(3)}$) regime its amplitude is proportional to

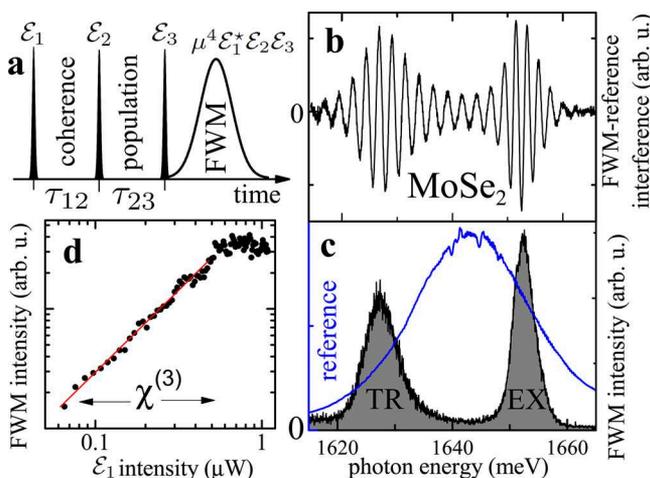


Figure 1. Four-wave mixing spectroscopy of the MoSe₂ monolayer. (a) Pulse sequence employed in FWM experiments and related observables. (b) FWM spectral interferogram obtained on the flake position displaying the exciton (EX) and trion (TR) transitions. (c) FWM intensity (black) retrieved from (b) via spectral interferometry. \mathcal{E}_i is shown with a blue line. (d) Spectrally integrated FWM intensity of EX as a function of \mathcal{E}_1 intensity, showing the driving range yielding the $\chi^{(3)}$ regime of the FWM.

$\mu^4 \mathcal{E}_1^* \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3$. Thus, owing to a large μ , a dramatic enhancement of FWM is expected in MoSe₂ monolayers. Note that the * stands for the complex conjugate, which is the origin of the FWM rephasing in inhomogeneously broadened systems,²¹ generating the photon echo (as also sketched in Figure 1a), which acts as a probe of the microscopic dephasing.

Micro-FWM spectroscopy requires the colinear arrangement of the driving fields $\mathcal{E}_{1,2,3}$, which is enabled by phase-selecting the signal through optical heterodyning.²¹ By employing acousto-optic modulation, $\mathcal{E}_{1,2,3}$ are frequency up-shifted by radio-frequencies, introducing controlled phase-drifts in their respective pulse trains generated by a Ti:sapphire femtosecond laser. After acquiring the delays τ_{12} and τ_{23} , introduced by a pair of mechanical delay lines, $\mathcal{E}_{1,2,3}$ are recombined into a common spatial mode and are focused on the sample with the microscope objective. The reference beam \mathcal{E}_r , used in the heterodyne mixing and interferometric detection, is also focused at the sample, yet is vertically displaced with respect to $\mathcal{E}_{1,2,3}$ by around $12 \mu\text{m}$.

The time-ordering of the pulses is presented on Figure 1 a: measuring time-integrated FWM detected at the $\Omega_3 + \Omega_2 - \Omega_1$ heterodyne frequency, as a function of τ_{12} (τ_{23}), yields the coherence (population) dynamics of an optical transition. The FWM signal is measured in reflectance, attaining a shot-noise detection limit and rejecting the resonant driving fields $\mathcal{E}_{1,2,3}$ with 10^6 (10^{12}) selectivity in field (intensity). The interference between the heterodyned signal and \mathcal{E}_r is spectrally resolved with an imaging spectrometer. Further details regarding the current experimental implementation are given in ref 20.

In Figure 1b we present a typical spectral interference between \mathcal{E}_r and the FWM at a temperature $T = 5 \text{ K}$ for $\tau_{12} = 0$. The FWM intensity is retrieved by spectral interferometry and shown in Figure 1c. The signal consists of two transitions identified as the ground state–exciton (EX) and the single electron–trion transitions (TR).²² In Figure 1d we present the FWM intensity of EX as a function of \mathcal{E}_1 intensity demonstrating a linear dependence in the $\chi^{(3)}$ regime, as expected. Note that the FWM can be driven with a \mathcal{E}_1 intensity as low as a few tens of nW, corresponding to a few hundreds of photons per pulse \mathcal{E}_1 and generating a low carrier density, less than $10^9/\text{cm}^2$. Such density is far below the saturation density²³ estimated at around $10^{13}/\text{cm}^2$. In our study, we therefore consider the creation of excitons with $K \sim 0$ center of mass momentum, which appear at the $K+$ and $K-$ points of the Brillouin zone of the S-TMD crystal. Those excitons can either decay radiatively or disperse out of the light cone ($K > n\omega/c$) via phonon scattering. The latter process occupies dark exciton states, which relax back to $K < n\omega/c$ on a pico-second time scale and eventually recombine. Further relaxation pathways are scattering electrons and holes between the K -points.

Hyperspectral Imaging. An image of the studied MoSe₂ monolayer is shown in Figure 2 and in the Table of Contents graphics. The microspectroscopy approach enables to perform FWM hyperspectral imaging,^{20,25} allowing us to identify regions of the flake dominated by the FWM of EX or TR (see Figure 2b and c). Clearly, the two images are complementary, which permits to distinguish regions of different resident carrier concentration. In the following experiments, the performed imaging allowed us to selectively address EX or TR or to drive simultaneously both transitions.

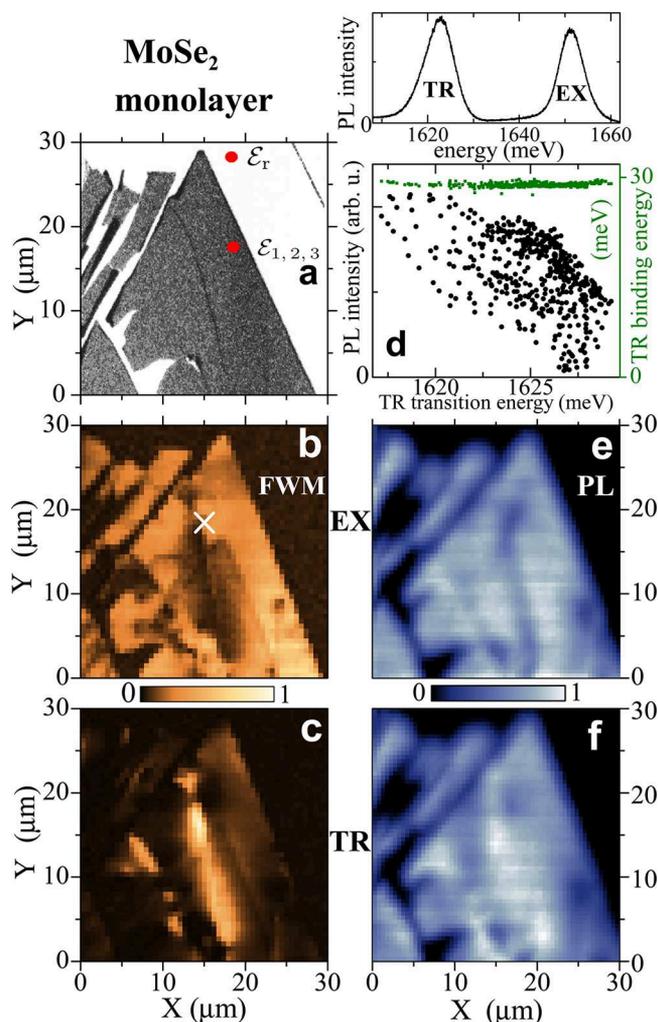


Figure 2. Hyperspectral mapping of the MoSe₂ monolayer. (a) Optical contrast of the sample observed in reflectance. Red dots indicate $\mathcal{E}_{1,2,3}$ and \mathcal{E}_t . (b–c) Spatial imaging of the FWM amplitude, spectrally averaged over the exciton (b) response, centered at ~ 1650 meV and the trion (c) at ~ 1625 meV. Heterodyning at the FWM frequency $\Omega_3 + \Omega_2 - \Omega_1$ with $\tau_{12} = \tau_{23} = 50$ fs, $T = 6$ K. (d) Top: A typical PL spectrum, nonresonantly excited at ~ 1750 meV (~ 710 nm) with ≈ 0.1 μ W average power arriving at the sample surface, displaying bright emission from EX and TR, with integrated count rate of 350 kHz for each transition. Bottom: Correlation between the PL intensity of the TR (black) and its binding energy (green), as a function of its transition energy. (e–f) PL imaging of TR and EX, respectively. Excitation conditions as in d. Linear color scale, as shown by horizontal bars.

Performing microspectroscopy also permits to locally address sub- μ m regions of smaller spectral inhomogeneous broadening with respect to the total area of the flake. To exemplify this, we have performed a statistical analysis of the microphotoluminescence (PL) hyperspectral imaging. Similarly as in Figure 1 c, confocally detected PL spectra yield EX and TR transitions, as displayed at the top of Figure 2 d. We observe particularly bright emission, with a photon flux per second of 10^8 – 10^9 , indicating a high quantum yield.

For every spatial position, we have determined the integrated intensity for both transitions and their center energies. For the latter, we observe the spread over $\xi \approx 10$ meV, as displayed at the bottom of Figure 2 d. Interestingly, despite this large,

macroscopic ξ , the trion binding energy Δ remains well-defined, $\Delta = (28.8 \pm 0.3)$ meV. We note that the lower the TR transition energy, the higher its intensity is measured. In our understanding this reflects the distribution of residual electrons in the sample. Interestingly, however, such correlation is not observed for EX, i.e., the EX intensity is not sensitive to the apparent changes in the charge density in our sample.

In Figure 2 e and f we present the PL imaging spectrally integrated over EX and TR transition, respectively. By comparing it with Figure 2 b and c, we point out two advantages of our original FWM imaging with respect to the routinely performed PL one. First, owing to the third-power scaling of the FWM intensity with the excitation power, combined with heterodyning with \mathcal{E}_t , the spatial resolution in the FWM imaging is enhanced²⁶ up to $0.3\lambda/\text{NA} \approx 360$ nm, surmounting the standard diffraction limit by a factor of 2. Second, the FWM yields a significantly improved imaging selectivity of EX and TR across the flake. In fact, different properties are inferred in both experiments. The FWM directly probes μ of the resonantly generated excitons at the K-points of the valleys. Instead, the nonresonant PL reflects more complex carrier relaxation along the valleys toward their K-points, prior to the exciton formation, followed by their radiative recombination.

Coherence Dynamics. The strength of the FWM spectroscopy in assessing the coherence in solids lies in its capability to separate homogeneous (γ) and inhomogeneous (ξ) contributions of the transition's spectral width. In particular, in a presence of ξ , the time-resolved FWM amplitude exhibits a photon echo,^{15,27} which decays as $\exp(-2\tau_{12}/T_2)$. Hence, to investigate the exciton coherence dynamics, we measured FWM as a function of τ_{12} . Time-resolved FWM amplitude of the EX transition, displayed in Figure 3 a, clearly demonstrates formation of the photon echo. From its temporal width we estimate the local ξ to be in a few meV range. Figure 3 b shows the time-integrated FWM as a function of τ_{12} . The data are modeled by a convolution of a Gaussian profile with an exponential decay. The former exhibits the fwhm width of 0.15 ps, reflecting duration of $\mathcal{E}_{1,2,3}$ impinging the sample. Instead, from the latter we retrieve at $T = 6$ K the dephasing time $T_2 = 2\hbar/\gamma = 620 \pm 20$ fs, and thus $\gamma \approx 2.1$ meV (fwhm). For simplicity, the dynamics owing to the echo formation process close to zero delay has been here disregarded. The homogeneous broadening γ is around twice smaller than the transition line width directly measured via microreflectivity, as shown in the inset of Figure 3 b and also in FWM (see Figure 1 c). We thus conclude that the line-shape remains affected by the inhomogeneous broadening ξ , even though a sub- μ m area is probed.

With increasing temperature, T_2 is expected to decrease,¹⁵ owing to phonon scattering. This is highlighted in Figure 3 b. At $T = 45$ K the dephasing accelerates, and we measure $T_2 = 520 \pm 40$ fs. At ambient temperature the dephasing occurs at a time scale faster than 100 fs and is not resolved by our setup, although a pronounced FWM is still measured. We note that for the TR transition at $T = 6$ K we find $T_2 = (460 \pm 30)$ fs and similar inhomogeneous broadening as for EX, also generating a photon echo as in Figure 3 c (not shown). This shorter dephasing of the charged exciton is tentatively interpreted in terms of the final state damping, due to the energy distribution of final state energies of the leftover electron.

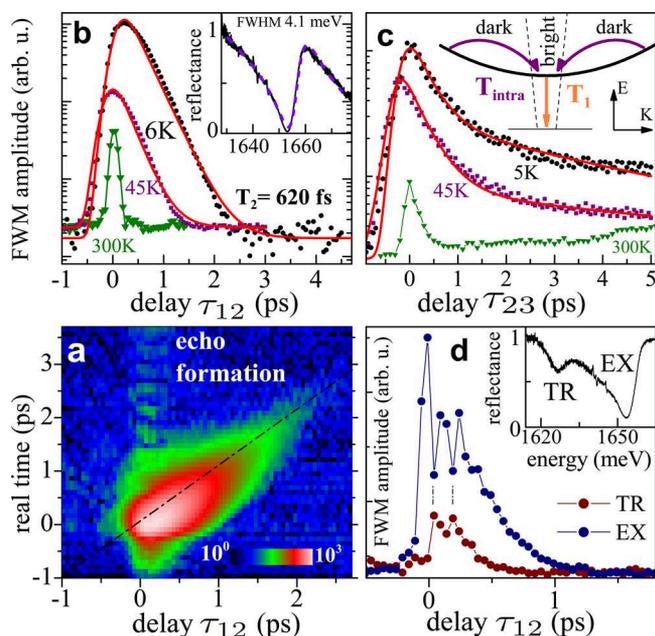


Figure 3. Exciton dynamics in the MoSe₂ monolayer inferred with FWM microscopy. (a) Time-resolved FWM amplitude as a function of τ_{12} , showing the formation of a photon echo: a Gaussian signal with a maximum for $t = \tau_{12}$. Logarithmic color scale is given by the color bar. (b) FWM amplitude as a function of τ_{12} retrieved from the EX at $T = 6, 45,$ and 300 K given by black circles, purple squares, and green triangles, respectively. The simulations yielding $T_2 \approx 620$ and 520 fs are given by red traces. Inset: reflectance measured at $T = 6$ K yielding 4.1 meV fwhm. (c) Cartoon of the considered radiative recombination and intravalley relaxation processes is presented in the inset. The initial dynamics of the EX population measured at $5, 45,$ and 300 K, color coding as in b. The results yield radiative lifetime T_1 and relaxation time T_{intra} (see main text). (d) τ_{12} dependence of the FWM amplitude when simultaneously driving the EX (blue) and TR (brown) transitions, revealing a beating with 140 fs period, and thus indicating EX–TR coherent coupling. The location of the excitation is marked with a cross in Figure 2 b, while the corresponding microreflectance spectrum is given in the inset.

In Figure 3c we present the coherence dynamics measured at the boundary of the doped and undoped regions of the flake, marked with a cross in Figure 2d, such that the FWM of both EX and TR is driven in tandem. We observe a beating, withstanding on both transitions during initial positive delays τ_{12} , up to around 700 fs when the TR coherence virtually vanishes. The beating period of $\zeta = 140$ fs (marked with a pair of vertical lines), well corresponds to the EX–TR binding energy $\Delta = 2\pi\hbar/\zeta \approx 29$ meV and thus indicates their coherent coupling.^{28,29}

To gain a deeper understanding of the exciton ultrafast dynamics, we have combined the enhanced spatial and temporal resolution of our experiment and we have performed spatially resolved dephasing study at $T = 6$ K. Within an area of $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$, displaying uniquely the EX transition, we have scanned the coherence dynamics with a spatial step of $0.66 \mu\text{m}$. The analysis of the obtained statistics of dephasing, reveals variations of T_2 within the probed area from around 0.5 ps up to 1.5 ps. Interestingly, the locations on the flake yielding the shortest T_2 also display the broadest photon echo, and thus the smallest ξ . Conversely, the longest T_2 is measured on the areas characterized by a larger ξ , and thus showing the narrowest photon echo, here limited by the temporal duration of the laser

pulses. An example of such two representative cases is displayed in Figure 4a and b. The spatially resolved dephasing experiment

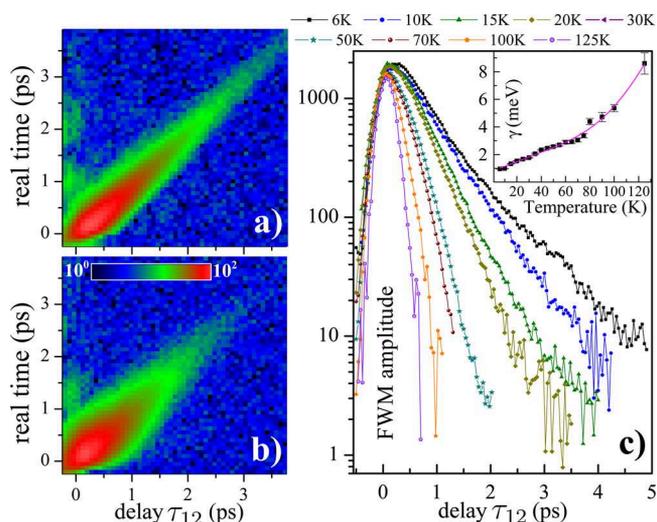


Figure 4. Impact of a local disorder and temperature on the exciton dephasing in the MoSe₂ monolayer. (a) Time-resolved FWM amplitude, measured on the location displaying a larger ξ , showing a temporarily narrowed photon echo. The observed increased dephasing time with respect to Figure 3 attributed to a localization induced increase of the radiative lifetime T_1 . (b) As in panel a but measured on the area showing a broader echo and thus smaller ξ . A weaker localization yields a shorter $T_1 = T_2/2$ than in panel a. Logarithmic color scale over 2 orders of magnitude. (c) FWM amplitude dynamics as a function of temperature measured on the area as in a. Above $T = 125$ K the dephasing is faster than the temporal resolution of the experiment. The temperature-dependent homogeneous broadening $\gamma = 2\hbar/T_2$ (inset) indicates the phonon-induced dephasing mechanism. For clarity, the fits are not shown.

indicates that T_2 is governed by a local disorder, realizing various localization potentials. The resulting spatially dependent coherence volume of EX has a direct impact on its radiative lifetime T_1 : the fastest recombination is expected at the areas of the smallest ξ , as indeed measured.

In Figure 4c we present the coherence dynamics on the chosen area exhibiting an increased T_2 , measured from 6 to 150 K. The data clearly show a gradual decrease of T_2 with temperature from 1.4 to 0.2 ps, respectively, adding to the measurements shown in Figure 3b. The retrieved $\gamma = 2\hbar/T_2$ is plotted in the inset. It can be modeled with a linear dependence and an additional bosonic term:⁴¹ $\gamma(T) = \gamma_0 + aT + b/(\exp(E_1/k_B T) - 1)$. The linear term ($\gamma_0 = 0.78 \pm 0.11$ meV, $a = 0.03 \pm 0.003$ meV/K) is due to low energy acoustic phonons. The latter term, with the energy $E_1 = 43 \pm 4$ meV and $b = 187 \pm 75$ meV, could be attributed to thermal activation of higher energy optical phonons.⁴¹ The phonon dephasing mechanisms are therefore similar as in semiconductor quantum wells.

Population Dynamics. In the following, the FWM is employed to infer the EX population dynamics after their resonant and selective excitation in a given valley (\mathcal{E}_1 and \mathcal{E}_2 , denoted as $\mathcal{E}_{1,2}$, are cocircularly polarized). They arrive at the flake with virtually no delay generating exciton population. Owing to the large μ , the excitons exhibit fast radiative decay. Nevertheless, they still experience scattering²⁴ for instance induced by defects, disorder and phonons, which can efficiently redistribute them out of the light cone (marked with dashed

lines in the inset of Figure 3c), toward $K > n\omega/c$. This type of scattering is particularly efficient in S-TMDs: due to heavy masses (and thus flat bands at the bottom of the branches) and large γ , the excitons' center of mass scatter out of the light cone at practically no cost in energy. As a result, the major part of the created population instantly decays with its radiative lifetime T_1 , while the remaining part spreads along the dispersion branch populating dark states (i.e., outside the light cone). Also a part of these excited excitons eventually relax toward the bottom of the valley with a characteristic time T_{intra} and recombine radiatively, as depicted in Figure 3c. In the dynamics probed with FWM, we disregard the influence of strongly localized, quantum-dot like states, due to their small density and we disregard nonradiative Auger processes,¹⁴ as we operate at low exciton densities.

The FWM therefore probes all the above-mentioned processes via τ_{23} dependence. This is shown in Figure 3c, for the EX (obtained the same spatial position as in Figure 3b) for driving upon cocircular polarization of $\mathcal{E}_{1,2,3}$. The data are modeled with a double exponential decay convoluted with the Gaussian laser pulse, showing temporal width of 0.16 ps (fwhm). From the initial decay we retrieve the exciton lifetime of $T_1 = 390 \pm 20$ fs, while the FWM for further delays τ_{23} yields the intravalley relaxation time of $T_{\text{intra}} = 4.3 \pm 0.6$ ps. At $T = 45$ K we measure instead $T_1, T_{\text{intra}} = 0.42 \pm 0.01, 6.84 \pm 0.38$ ps. An increase of T_{intra} with temperature is attributed to Boltzmann distribution of excitons, allowing for reaching higher energies and K -vectors out of the light cone, and also to access different dark states offered by the structure of the valley excitons.

A physical picture arising from the FWM experiment at low temperature is that the initial exciton decay with the time T_1 , covering an order of magnitude in amplitude (see Figure 3c), is due to the radiative recombination, while the nonradiative processes are of minor impact, as they are not faster than the T_{intra} (we assume they have the same dynamics for both bright and dark excitons). Importantly, comparing the T_1 with T_2 times, we conclude that the dephasing is principally due to the radiative decay, nearing to the radiative limit. Observation of the radiatively limited dephasing is a prerequisite for implementing more advanced optical coherent control schemes in S-TMDs.

We point out that the dynamics of the secondary, incoherent excitons—here probed by τ_{23} dependence of FWM—is particularly complex and might be influenced by a set of unconventional features present in S-TMDs. One should bear in mind coupling with and scattering toward counter-polarized K -valleys and spin-split bands, relevant in formation of exciton complexes. In fact, triple degeneracy of the K -valleys, enables various configurations for bright and dark exciton states, as previously considered for other systems hosting multiexcitons.^{30,31} We also point out exotic dispersion relations for the center-of-mass momentum.³² Thus, we refrain from firm interpretation and first-principle modeling of the secondary exciton dynamics, displayed in Figure 5 on a 100 ps time scale.

Intervalley Dynamics. Below, we present the FWM results obtained upon polarization-resolved driving, employed to investigate exciton scattering between counter-polarized valleys, and thus testing the robustness of the pseudospin degree of freedom. The reciprocal space of TMD monolayers displays nonequivalent bands with the extrema at K -points,^{33–35} labeled as K_+ and K_- . The dipole-allowed transitions in these two valleys can be selectively addressed by circularly polarized light,

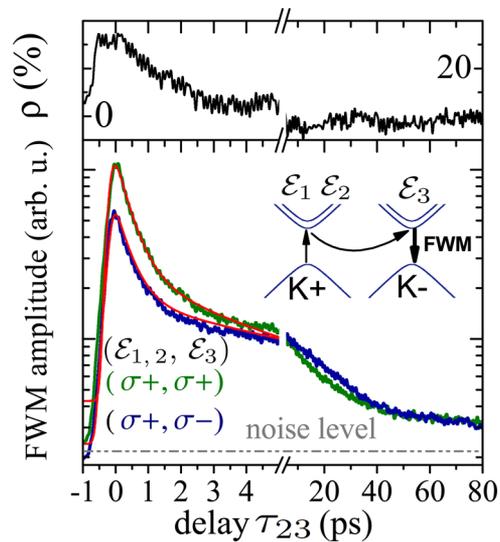


Figure 5. Intervalley population dynamics in the MoSe₂ monolayers investigated with the polarization-resolved driving of the FWM. Bottom: FWM amplitude versus τ_{23} of the EX transition obtained at $T = 6$ K upon co- (green trace) and cross-circular (blue trace) setting of ($\mathcal{E}_{1,2}, \mathcal{E}_3$). The modeling, as in Figure 3c, is displayed as red lines. Equivalent dynamics have been measured (not shown) for a counter-polarized driving ($\sigma^+ \rightarrow \sigma^-$). Inset: Rationale of the intervalley dynamics probed with FWM using polarization-resolved driving: \mathcal{E}_3 induces the FWM signal in a given valley, which originates from the population generated in the counter- or copolarized valley, by setting counter- or cocircular $\mathcal{E}_{1,2}$, respectively. Top: τ_{23} delay dependence of the measured circular polarization degree, $\rho(\tau_{23})$. We measure $\rho(\tau_{23})$ of several tens of percent for initial delays τ_{23} , followed by a total depolarization of the FWM, generated by the secondary exciton population (see the main text).

σ^+ and σ^- , respectively. The light helicity is therefore considered as an asset to drive, manipulate, and read the state of the valley subspaces. The valley polarization,³⁴ although protected by the strong spin–orbit splitting in the valence band, decays mainly due to the electron–hole exchange interaction.^{36,37} Since the stability of this degree of freedom is required in prospective applications of TMDs, intense efforts are currently devoted to study its dynamics and to reveal the mechanisms that govern it,³⁸ in particular in a presence of spin-forbidden transitions.^{12,39,40,42–44}

To infer the exciton intervalley dynamics, we implemented polarization-resolved excitation of the FWM signal. Specifically, \mathcal{E}_3 and \mathcal{E}_i are set as cocircular. Instead, the circular polarization of $\mathcal{E}_{1,2}$ is opposite, such that FWM probes the conversion of the exciton population between K_+ and K_- valleys,³⁵ as depicted in Figure 5. Instead, to probe the exciton dynamics in the same valley, we set the cocircular polarization of $\mathcal{E}_{1,2}$ and \mathcal{E}_3 . The measurement is presented in Figure 5 (bottom). As in Figure 3c, we observe an initial fast decay of the radiatively recombining excitons within the first picoseconds and subsequent recombination of the secondary excitons. The early dynamics for both polarization configuration is not the same during initial several picoseconds of τ_{23} . Instead, for longer delays, $\tau_{23} > 10$ ps, the measured FWM (generated by the secondary excitons) is the same for both driving configurations.

We calculate the FWM circular polarization degree, which we define as $\rho(\tau_{23}) = \frac{R(\tau_{23}, \sigma^+) - R(\tau_{23}, \sigma^-)}{R(\tau_{23}, \sigma^+) + R(\tau_{23}, \sigma^-)} \times 100\%$, where R

denotes the spectral FWM amplitude. The resulting $\rho(\tau_{23})$ is plotted at the top of Figure 5. We thus do observe a significant pseudospin polarization around zero delay, $\rho(\tau_{23} \simeq 0) \simeq 30\%$, which however vanishes extremely rapidly, within around 5 ps, such that $\rho(\tau_{23}) = 0$ for $\tau_{23} > 10$ ps. We therefore show that under resonant excitation it is possible to generate valley-polarized excitons in MoSe₂ monolayers, but confirm their rapid depolarization. This result brings new input toward a firm understanding of an intriguingly weak efficiency of optical pumping in MoSe₂ monolayers, as opposed to other S-TMDs.⁴⁵ The circular polarization degree, relevant for valleytronics applications, could be stabilized by using magnetic fields³⁸ or by fabricating more involved heterostructures^{46,47} based on S-TMDs.

When analyzing Figure 5 it is worth noting a large fraction of the FWM response within initial several picoseconds for both polarization configurations, as compared to the subsequent dynamics. This shows that the exciton density is mainly removed radiatively within the subps radiative lifetime T_1 , as discussed before.

Conclusions. By performing FWM spectroscopy, we have demonstrated a giant, optical, coherent, nonlinear response of exciton transitions in MoSe₂ monolayers. We find an increase in the FWM amplitude by 2 orders of magnitude, as compared to a high-quality CdTe semiconductor quantum well (not shown), emitting at the similar wavelength and excitation power. Taking advantage of the microscopy approach, we have performed the hyperspectral imaging, which allowed us to accurately determine the areas yielding FWM responses of either neutral or charged excitons, or both. Electrical gating of such structures could enable spectral control of coherent responses from TMDs, providing insights into the mutual influence of TR and EX onto their dynamics. Using two-beam FWM microscopy, we have measured the excitons' coherence evolution, accessing dephasing times T_2 , which turn out to be intrinsically limited by the radiative lifetime. The inhomogeneous broadening on a sub- μm range is reduced by an order of magnitude with respect to the size of the flake, although still gives rise to the photon echo. We have also shown that T_2 spatially varies across the flake, as the T_1 is governed by the local disorder, determining the exciton localization. Microscopic measurement of the FWM response is therefore required to accurately assess these parameters. Prospective experiments, exploiting two-dimensional FWM spectroscopy, will ascertain coupling mechanisms between exotic valley–exciton species offered by S-TMDs. Our approach could be used to retrieve coherent responses of the localized exciton states in S-TMDs,⁴⁸ which are expected to exhibit ultralong dephasing.⁴⁹ Finally, by exploiting polarization-resolved, three-beam FWM we assessed the exciton population dynamics, revealing the interplay between the subps radiative decay T_1 and the intravalley relaxation T_{intra} of the excitons scattered toward the dark states, revisiting the light–matter coupling in two-dimensional systems.⁵

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jacek.kasprzak@neel.cnrs.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the support by the ERC Starting Grant PICSSEN contract no. 306387 and the ERC Advanced Grant MOMB contract no. 320590. We thank G. Nogues and M. Richard for helpful remarks on the manuscript. We also acknowledge the support from Nanofab facility of the Institute Néel, CNRS UGA.

■ REFERENCES

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (2) Fiori, G.; Bonaccorso, F.; Iannaccone, G.; Palacios, T.; Neumaier, D.; Seabaugh, A.; Banerjee, S. K.; Colombo, L. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 768–779.
- (3) Koppens, F. H. L.; Mueller, T.; Avouris, P.; Ferrari, A. C.; Vitiello, M. S.; Polini, M. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 780–793.
- (4) Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- (5) Deveaud, B.; Clérot, F.; Roy, N.; Satzke, K.; Sermage, B.; Katzer, D. S. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2355.
- (6) Ye, Z.; Cao, T.; O'Brien, K.; Zhu, H.; Yin, X.; Wang, Y.; Louie, S. G.; Zhang, X. *Nature* **2014**, *513*, 214–218.
- (7) Chernikov, A.; Berkelbach, T. C.; Hill, H. M.; Rigosi, A.; Li, Y.; Aslan, O. B.; Reichman, D. R.; Hybertsen, M. S.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 076802.
- (8) Wang, G.; Marie, X.; Gerber, I.; Amand, T.; Lagarde, D.; Bouet, L.; Vidal, M.; Balocchi, A.; Urbaszek, B. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 097403.
- (9) Olsen, T.; Latini, S.; Rasmussen, F.; Thygesen, K. S. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 056401.
- (10) Leavitt, R. P.; Little, J. W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1990**, *42*, 11774.
- (11) Andreani, L. C. In *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications*; Burstein, E., Weisbuch, C., Eds.; Nato Science Series: B Physics; Plenum Press: New York, 1995; Vol. 340; pp 57–112.
- (12) Arora, A.; Koperski, M.; Nogajewski, K.; Marcus, J.; Faugeras, C.; Potemski, M. *Nanoscale* **2015**, *7*, 10421–10429.
- (13) Palummo, M.; Bernardi, M.; Grossman, J. C. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2794.
- (14) Poellmann, C.; Steinleitner, P.; Leierseder, U.; Nagler, P.; Plechinger, G.; Porer, M.; Bratschitsch, R.; Schüller, C.; Korn, T.; Huber, R. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 889–893.
- (15) Moody, G.; Dass, C. K.; Hao, K.; Chen, C.-H.; Li, L.-J.; Singh, A.; Tran, K.; Clark, G.; Xu, X.; Berghäuser, G.; Malic, E.; Knorr, A.; Li, X. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8315.
- (16) Liu, X.; Galfsky, T.; Sun, Z.; Xia, F.; Lin, E.-C.; Lee, Y.-H.; Kéna-Cohen, S.; Menon, V. M. *Nat. Photonics* **2014**, *9*, 30–34.
- (17) Malard, L. M.; Alencar, T. V.; Barboza, A. P. M.; Mak, K. F.; de Paula, A. M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 201401.
- (18) Lagarde, D.; Bouet, L.; Marie, X.; Zhu, C. R.; Liu, B. L.; Amand, T.; Tan, P. H.; Urbaszek, B. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 047401.
- (19) Hao, K.; Moody, G.; Wu, F.; Dass, C. K.; Xu, L.; Chen, C.-H.; Li, M.-Y.; Li, L.-J.; MacDonald, A. H.; Li, X. *Nat. Phys.* **2016**, *12*, 677.
- (20) Fras, F.; Mermillod, Q.; Nogues, G.; Hoarau, C.; Schneider, C.; Kamp, M.; Höfling, S.; Langbein, W.; Kasprzak, J. *Nat. Photonics* **2016**, *10*, 155.
- (21) Langbein, W.; Patton, B. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 017403.
- (22) Wang, G.; Palleau, E.; Amand, T.; Tongay, S.; Marie, X.; Urbaszek, B. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 112101.
- (23) Jones, A. M.; Yu, H.; Ghimire, N. J.; Wu, S.; Aivazian, G.; Ross, J. S.; Zhao, B.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Xiao, D.; Yao, W.; Xu, X. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 634.
- (24) Langbein, W.; Runge, E.; Savona, V.; Zimmermann, R. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 157401.
- (25) Kasprzak, J.; Patton, B.; Savona, V.; Langbein, W. *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 123.

- (26) Langbein, W. *Rivista del nuovo cimento* **2010**, *33*, 255–312.
- (27) Naeem, A.; Masia, F.; Christodoulou, S.; Moreels, I.; Borri, P.; Langbein, W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91*, 121302.
- (28) Singh, A.; Moody, G.; Wu, S.; Wu, Y.; Ghimire, N. J.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Xu, X.; Li, X. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 216804.
- (29) Hao, K.; Xu, L.; Nagler, Ph.; Singh, A.; Tran, K.; Dass, Ch.; Schuller, Ch.; Korn, T.; Li, X.; Moody, G. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5109.
- (30) Masia, F.; Langbein, W.; Moreels, I.; Hens, Z.; Borri, P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 201305.
- (31) An, J. M.; Franceschetti, A.; Zunger, A. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2129.
- (32) Qiu, D. Y.; Cao, T.; Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 176801.
- (33) Xiao, D.; Liu, G.-B.; Feng, W.; Xu, X.; Yao, W. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 196802.
- (34) Jones, A. M.; Yu, H.; Ghimire, N. J.; Wu, S.; Aivazian, G.; Ross, J. S.; Zhao, B.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Xiao, D.; Yao, W.; Xu, X. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 634–638.
- (35) Xu, X.; Yao, W.; Xiao, D.; Heinz, T. F. *Nat. Phys.* **2014**, *10*, 343–350.
- (36) Yu, T.; Wu, M. W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 205303.
- (37) Glazov, M. M.; Amand, T.; Marie, X.; Lagarde, D.; Bouet, L.; Urbaszek, B. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 201302.
- (38) Smoleński, T.; Goryca, M.; Koperski, M.; Faugeras, C.; Kazimierczuk, T.; Nogajewski, K.; Kossacki, P.; Potemski, M. *Phys. Rev. X* **2016**, *6*, 021024.
- (39) Zhang, X.-X.; You, Y.; Zhao, S. Y. F.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 257403.
- (40) Wang, G.; Robert, C.; Suslu, A.; Chen, B.; Yang, S.; Alamdari, S.; Gerber, I. C.; Amand, T.; Marie, X.; Tongay, S.; Urbaszek, B. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10110.
- (41) Horzum, S.; Sahin, H.; Cahangirov, S.; Cudazzo, P.; Rubio, A.; Serin, T.; Peeters, F. M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 125415.
- (42) Wang, G.; Robert, C.; Suslu, A.; Chen, B.; Yang, S.; Alamdari, S.; Gerber, I. C.; Amand, T.; Marie, X.; Tongay, S.; Urbaszek, B. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10110.
- (43) Echeverry, J. P.; Urbaszek, B.; Amand, T.; Marie, X.; Gerber, I. C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2016**, *93*, 121107.
- (44) Withers, F.; Del Pozo-Zamudio, O.; Schwarz, S.; Dufferwiel, S.; Walker, P. M.; Godde, T.; Rooney, A. P.; Gholinia, A.; Woods, C. R.; Blake, P.; Haigh, S. J. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 8223–8228.
- (45) Dery, H.; Song, Y. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *92*, 125431.
- (46) Rivera, P.; Schaibley, J. R.; Jones, A. M.; Ross, J. S.; Wu, S.; Aivazian, G.; Klement, P.; Seyler, K.; Clark, G.; Ghimire, N. J.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Yao, W.; Xu, X. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6242.
- (47) Rivera, P.; Seyler, K. L.; Yu, H.; Schaibley, J. R.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Yao, W.; Xu, X. *arXiv:1601.02641*, **2016**.
- (48) Koperski, M.; Nogajewski, K.; Arora, A.; Cherkez, V.; Mallet, P.; Veuillen, J.-Y.; Marcus, J.; Kossacki, P.; Potemski, M. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 503–506.
- (49) Schaibley, J. R.; Karin, T.; Yu, H.; Ross, J. S.; Rivera, P.; Jones, A. M.; Scott, M. E.; Yan, J.; Mandrus, D. G.; Yao, W.; Fu, K.-M.; Xu, X. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 137402.

CHAPITRE B : *Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in MoSe₂ Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy*

Bibliographie

- [1] Max Hofheinz, H. Wang, M. Ansmann, Radoslaw C. Bialczak, Erik Lucero, M. Neeley, A. D. O'Connell, D. Sank, J. Wenner, and John M. Martinis & A. N. Cleland. Synthesizing arbitrary quantum states in a superconducting resonator. *Nature*, 459 :546–549, May 2009.
- [2] R. Barends, J. Kelly, A. Veitia A. Megrant, D. Sank, E. Jeffrey, T. C. White, J. Mutus, A. G. Fowler, B. Campbell, Z. Chen Y. Chen, B. Chiaro, A. Duns-
worth, C. Neill, P. O'Malley, A. Vainsencher P. Roushan and, J. Wenner, A. N. Korotkov, and A. N. Cleland & John M. Martinis. Superconducting quantum circuits at the surface code threshold for fault tolerance. *Nature*, 508 :500–503, April 2014.
- [3] Juha T. Muhonen, Juan P. Dehollain, Arne Laucht, Fay E. Hudson, Rachpon Kalra, Takeharu Sekiguchi, Kohei M. Itoh, David N. Jamieson, Jeffrey C. Mc-
Callum, Andrew S. Dzurak, and Andrea Morello. Storing quantum information for 30 seconds in a nanoelectronic device. *Nature Nanotechnology*, 9 :986, 2014.
- [4] F. Fras, Q. Mermillod, G. Nogues, C. Hoarau, C. Schneider, M. Kamp, S. Höfing, W. Langbein, and J. Kasprzak. Multi-wave coherent control of a solid state single emitter. *Nature Photonics*, 10 :155–158, 2016.
- [5] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 39 :691–695, Sep 1977.
- [6] A. Muller, E. B. Flagg, P. Bianucci, X. Y. Wang, D. G. Deppe, W. Ma, J. Zhang, G. J. Salamo, M. Xiao, and C. K. Shih. Resonance fluorescence from a coherently driven semiconductor quantum dot in a cavity. *Phys. Rev. Lett.*, 99(18), 2007.
- [7] Dale M. Willard, Lori L. Carillo, Jaemyeong Jung, and Alan Van Orden. Cdse-
zns quantum dots as resonance energy transfer donors in a model protein-protein binding assay. *Nano Letters*, 1(9) :469–474, 2001.
- [8] B. Patton. *Non-Linear Spectroscopy of Single Quantum Dots*. PhD thesis, Insti-
tute of Physics of the University of Dortmund, Germany, Dortmund, 2004.

-
- [9] Tomasz Jakubczyk, Valentin Delmonte, Sarah Fischbach, Daniel Wigger, Doris E. Reiter, Quentin Mermillod, Peter Schnauber, Arsenty Kaganskiy, Jan-Hindrik Schulze, Andre Strittmatter, Sven Rodt, Wolfgang Langbein, Tilmann Kuhn, Stephan Reitzenstein, and Jacek Kasprzak. Impact of phonons on dephasing of individual excitons in deterministic quantum dot microlenses. *ACS Photonics*, 3(12) :2461–2466, 2016.
- [10] Q. Mermillod, T. Jakubczyk, V. Delmonte, A. Delga, E. Peinke, J.-M. Gérard, J. Claudon, and J. Kasprzak. Harvesting, coupling, and control of single-exciton coherences in photonic waveguide antennas. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :163903, Apr 2016.
- [11] J. Juska, V. Dimastrodonato, L. Mereni, A. Gocalinska, and E. Pelucchi. Towards quantum-dot arrays of entangled photon emitters. *Nat. Photon.*, 7 :527, 2013.
- [12] P.-L. de Assis, I. Yeo, A. Gloppe, H. A. Nguyen, D. Tumanov, E. Dupont-Ferrier, N. S. Malik, E. Dupuy, J. Claudon, J.-M. Gérard, A. Auffèves, O. Arcizet, M. Richard, and J.-Ph. Poizat. Strain-gradient position mapping of semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 118 :117401, Mar 2017.
- [13] I. Yeo, P.-L. de Assis, A. Gloppe, E. Dupont-Ferrier, P. Verlot, N. S. Malik, E. Dupuy, J. Claudon, J.-M. Gérard, A. Auffèves, G. Nogues, S. Seidelin, J.-Ph. Poizat, O. Arcizet, and M. Richard. Strain-mediated coupling in a quantum dot-mechanical oscillator hybrid system. *Nat. Nanotech.*, 9 :106–110, 2014.
- [14] Q. Mermillod. *Spectroscopie cohérente non-linéaire de boîtes quantiques uniques dans des nanostructures photoniques*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, Grenoble, 2016.
- [15] Alan D. Bristow, Denis Karaiskaj, Xingcan Dai, and Steven T. Cundiff. All-optical retrieval of the global phase for two-dimensional fourier-transform spectroscopy. *Opt. Express*, 16(22) :18017–18027, Oct 2008.
- [16] Jan Helbing and Peter Hamm. Compact implementation of fourier transform two-dimensional ir spectroscopy without phase ambiguity. *J. Opt. Soc. Am. B*, 28(1) :171–178, Jan 2011.
- [17] Q. Mermillod, D. Wigger, V. Delmonte, D. E. Reiter, C. Schneider, M. Kamp, S. Höfling, W. Langbein, T. Kuhn, G. Nogues, and J. Kasprzak. Dynamics of excitons in individual inas quantum dots revealed in four-wave mixing spectroscopy. *Optica*, 3(4) :377–384, Apr 2016.
- [18] Jacek Kasprzak, Brian Patton, Vincenzo Savona, and Wolfgang Langbein. Coherent coupling between distant excitons revealed by two-dimensional nonlinear hyperspectral imaging. *Nat. Photon.*, 5 :57, 2011.

- [19] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg. Ultralong dephasing time in InGaAs quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :157401, 2001.
- [20] Alberto G. Curto, Giorgio Volpe, Tim H. Taminiau, Mark P. Kreuzer, Romain Quidant, and Niek F. van Hulst. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science*, 329 :930, 2010.
- [21] J. Kasprzak, S. Portolan, A. Rastelli, L Wang, J. D. Plumhof, O. G. Schmidt, and W. Langbein. Vectorial nonlinear coherent response of a strongly confined exciton-biexciton system. *New J. Phys.*, 15 :055006, 2013.
- [22] A. Thoma, P. Schnauber, M. Gschrey, M. Seifried, J. Wolters, J.-H. Schulze, A. Strittmatter, S. Rodt, A. Carmele, A. Knorr, T. Heindel, and S. Reitzenstein. Exploring dephasing of a solid-state quantum emitter via time- and temperature-dependent Hong-Ou-Mandel experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :033601, Jan 2016.
- [23] D. Wigger, Q. Mermillod, T. Jakubczyk, F. Fras, S. Le-Denmat, D. E. Reiter, S. Höfling, M. Kamp, G. Nogues, C. Schneider, T. Kuhn, and J. Kasprzak. Exploring coherence of individual excitons in inas quantum dots embedded in natural photonic defects : Influence of the excitation intensity. *Phys. Rev. B*, 96 :165311, Oct 2017.
- [24] B. Patton, W. Langbein, U. Woggon, L. Maingault, and H. Mariette. Time- and spectrally-resolved four-wave mixing in single CdTe/ZnTe quantum dots. *Phys. Rev. B*, 73 :235354, 2006.
- [25] Mathieu Munsch, Nitin S. Malik, Emmanuel Dupuy, Adrien Delga, Joël Bleuse, Jean-Michel Gérard, Julien Claudon, Niels Gregersen, and Jesper Mørk. Dielectric GaAs antenna ensuring an efficient broadband coupling between an InAs quantum dot and a Gaussian optical beam. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :177402, 2013.
- [26] P. Borri, W. Langbein, U. Woggon, V. Stavarache, D. Reuter, and A.D. Wieck. Exciton dephasing via phonon interactions in InAs quantum dots : Dependence on quantum confinement. *Phys. Rev. B*, 71 :115328, 2005.
- [27] G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, A. Forchel, K. Leonardi, and D. Hommel. Biexciton versus exciton lifetime in a single semiconductor quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :4417, 1999.
- [28] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 :666–669, 2004.

-
- [29] Gianluca Fiori, Francesco Bonaccorso, Giuseppe Iannaccone, T. Palacios, Daniel Neumaier, Alan Seabaugh, Sanjay K. Banerjee, and Luigi Colombo. Electronics based on two-dimensional materials. *Nat. Nanotechnol.*, 10 :768–779, 2014.
- [30] F. H. L. Koppens, T. Mueller, Ph. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems. *Nat. Nanotechnol.*, 10 :780–793, 2014.
- [31] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin MoS₂ : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :136805, 2010.
- [32] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu L, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, , and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Lett.*, 10 :1271–1275, 2010.
- [33] S. Latini, T. Olsen, and K. S. Thygesen. Excitons in van der waals heterostructures : The important role of dielectric screening. *Phys. Rev. B*, 92 :245123, 2015.
- [34] Thomas Olsen, Simone Latini, Filip Rasmussen, and Kristian S. Thygesen. Simple screened hydrogen model of excitons in two-dimensional materials. *Phys. Rev. Lett.*, page to appear, 2016.
- [35] Lucio Claudio Andreani. *Confined Electrons and Photons : New Physics and Applications*, volume 340 of *Nato Science Series : B Physics*, pages 57–112. Plenum Press, New York, 1995.
- [36] Rita Claudia Iotti and Lucio Claudio Andreani. Crossover from strong to weak confinement for excitons in shallow or narrow quantum wells. *Phys. Rev. B*, 56 :3922–3932, 1997.
- [37] Ashish Arora, Maciej Koperski, Karol Nogajewski, Jacques Marcus, Clément Faugeras, and Marek Potemski. Excitonic resonances in thin films of WSe₂ : from monolayer to bulk material. *Nanoscale*, 7 :10421–10429, 2015.
- [38] S. Dufferwiel, S. Schwarz, F. Withers, A. A. P. Trichet, F. Li, M. Sich, O. Del Pozo-Zamudio, C. Clark, A. Nalitov, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, K. S. Novoselov, J. M. Smith, M. S. Skolnick, D. N. Krizhanovskii, and A. I. Tartakovskii. Exciton-polaritons in van der waals heterostructures embedded in tunable microcavities. *Nat. Commun.*, 6 :8579, 2015.
- [39] Galan Moody, Chandriker Kavir Dass, Kai Hao, Chang-Hsiao Chen, Lain-Jong Li, Akshay Singh, Kha Tran, Genevieve Clark, Xiaodong Xu, Gunnar Berghäuser, Ermin Malic, Andreas Knorr, and Xiaoqin Li. Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Nat. Commun.*, 6 :8315, 2015.

- [40] C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, T. Korn, and R. Huber. Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe₂. *Nat. Mater.*, 14 :889–893, 2015.
- [41] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler, and C. Schüller. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS₂. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :102109, 2011.
- [42] D. Lagarde, L. Bouet, X. Marie, C. R. Zhu, B. L. Liu, T. Amand, P. H. Tan, and B. Urbaszek. Carrier and polarization dynamics in monolayer MoS₂. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :047401, 2014.
- [43] Ali Naeem, Francesco Masia, Sotirios Christodoulou, Iwan Moreels, Paola Borri, and Wolfgang Langbein. Giant exciton oscillator strength and radiatively limited dephasing in two-dimensional platelets. *Phys. Rev. B*, 91 :121302(R), 2015.
- [44] Francesco Masia, Wolfgang Langbein, Peter Watson, and Paola Borri. Resonant four-wave mixing of gold nanoparticles for three-dimensional cell microscopy. *Opt. Lett.*, 34 :1816–1818, 2009.
- [45] W. Langbein. Coherent optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. *Rivista del nuovo cimento*, 33 :255–312, 2010.
- [46] D. Porras, C. Ciuti, J. J. Baumberg, and C. Tejedor. Polariton dynamics and bose-einstein condensation in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B*, 66 :085304, 2002.
- [47] W. Langbein, E. Runge, V. Savona, and R. Zimmermann. Enhanced resonant backscattering of excitons in disordered QuantumWells. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :157401, 2002.
- [48] M. Koperski, K. Nogajewski, A. Arora, V. Cherkez, P. Mallet, J.-Y. Veullen, J. Marcus, P. Kossacki, and M. Potemski. Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures. *Nat. Nanotechnol.*, 10 :503–506, 2015.
- [49] Wang G., Robert C., Suslu A., Chen B., Yang S., Alamdari S., and Urbaszek B. Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers. *Nature Commun.*, 6 :10110, 2015.
- [50] John R. Schaibley, Todd Karin, Hongyi Yu, Jason S. Ross, Pasqual Rivera, Aaron M. Jones, Marie E. Scott, Jiaqiang Yan, D. G. Mandrus, Wang Yao, Kai-Mei Fu, and Xiaodong Xu. Population pulsation resonances of excitons in monolayer MoSe₂ with sub-1 μ eV linewidths. *Phys. Rev. Lett.*, 114, 2015.
- [51] W Pacuski, J-G Rousset, V Delmonte, T Jakubczyk, K Sobczak, J Borysiuk, K Sawicki, E Janik, and J Kasprzak. Antireflective photonic structure for co-

- herent nonlinear spectroscopy of single magnetic quantum dots. *Crystal Growth & Design*, 2017.
- [52] T Jakubczyk, K Nogajewski, MR Molas, M Bartos, W Langbein, M Potemski, and J Kasprzak. Impact of environment on dynamics of exciton complexes in a ws_2 monolayer. *ArXiv, 2D Matter. (in review)*, 2017.