



HAL
open science

Spectroscopie linéaire et non-linéaire de polymères conducteurs dans le domaine térahertz

Frédéric Dutin

► **To cite this version:**

Frédéric Dutin. Spectroscopie linéaire et non-linéaire de polymères conducteurs dans le domaine térahertz. Polymères. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0022 . tel-03097656

HAL Id: tel-03097656

<https://theses.hal.science/tel-03097656>

Submitted on 5 Jan 2021

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 PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR
SPÉCIALITÉ : LASERS, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

par Frédéric DUTIN

**SPECTROSCOPIE LINÉAIRE ET NON-LINÉAIRE
DE POLYMÈRES CONDUCTEURS DANS LE
DOMAINE TÉRAHERTZ**

Sous la direction de : M. Jérôme DEGERT

Soutenue le 04 Mars 2020

Membres du jury :

| | |
|-------------------------|--|
| M. Emmanuel ABRAHAM | Université de Bordeaux, Président |
| M. Jean-François ROUX | Université Savoie-Mont Blanc, Rapporteur |
| M. Frédéric TEPPE | Laboratoire Charles Coulomb, Rapporteur |
| M. Jean-François LAMPIN | Université de Lille |
| M. Éric FREYSZ | Université de Bordeaux |
| M. Jérôme DEGERT | Université de Bordeaux, Directeur de thèse |

Titre : Spectroscopie linéaire et non-linéaire de polymères conducteurs dans le domaine térahertz

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur l'étude des mécanismes de transport de charges au sein des polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK dans le domaine térahertz (THz). Ces polymères conducteurs viennent du LCPO.

En premier lieu, nous avons étudié les propriétés intrinsèques de ces matériaux dans le domaine THz à partir d'une expérience de spectroscopie THz-TDS. Ceci a permis d'une part de montrer que la transmission des deux polymères est quasi-constante sur la plage de fréquences considérées et d'autre part que la conductivité intrinsèque du PEDOT/PSS est plus importante que celle du PEDOT/PSTFSIK. Ce dernier résultat a été obtenu en ajustant les données de conductivité par deux modèles de conduction bien distincts. Le premier est le modèle de Drude-Smith qui étend le modèle de Drude par l'ajout d'un coefficient de piégeage, il ne possède que peu de paramètres ajustables. Le second, le modèle de Dyre, permet de prendre en compte la structure en grains des polymères conducteurs. Il possède néanmoins un grand nombre de paramètres ajustables. Les mesures de conductivité en régime continu obtenues à partir des modèles sont en accord avec les mesures effectuées au LCPO.

Nous avons ensuite caractérisé le comportement des polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK soumis à une impulsion femtoseconde centrée dans la bande bipolaronique de ces matériaux en plus de l'impulsion THz déjà présente. En utilisant les modèles de Drude-Smith et de Dyre, nous avons pu étudier le changement de conductivité induit par l'impulsion femtoseconde dans le domaine THz en supposant que les paramètres ajustables des modèles dépendent maintenant du délai entre l'impulsion femtoseconde et l'impulsion THz. Finalement, en étudiant les réponses du PEDOT/PSS et du PEDOT/PSTFSIK pour différentes intensités de pompe dans le cadre d'une expérience tout-optique où on pompe dans la bande bipolaronique et où on sonde dans la bande polaronique des polymères conducteurs, on a pu échafauder un scénario plausible pour l'impact de la pompe optique dans ces matériaux.

Mots-clés : Spectroscopie THz-TDS, Spectroscopie pompe optique-sonde THz, Polymères conducteurs, Polarons, Modèle de Drude-Smith, Modèle de Dyre.

Title : Linear and non-linear spectroscopy of conducting polymers in the terahertz domain

Abstract

This thesis project aims to study transport mechanisms in conducting polymers PEDOT/PSS and PEDOT/PSTFSIK in the terahertz (THz) domain. These two polymers come from LCPO laboratory.

First of all, we studied intrinsic properties of these materials in the THz domain with a THz-TDS experiment. This drove us to show that their transmission is quasi-constant in the THz domain and that the intrinsic conductivity is larger for PEDOT/PSS than PEDOT/PSTFSIK. This last result has been obtained by using two different fitting models of conduction. The first model, so-called Drude-Smith model, extend the Drude model by adding a trap parameter. It also possess only few fitting parameters. The second one, the Dyre model, take into account of the grain structure of polymers. Nevertheless, it has several fitting parameters. We obtained a direct current conductivity of polymers that is in excellent agreement with LCPO measurements.

Among these, we characterized the behavior of PEDOT/PSS and PEDOT/PSTFSIK under a femto-second pulse centered in the bipolaronic band. We also have the THz pulse. By using Drude-Smith and Dyre models, we were able to study the change of conductivity induced by the femtosecond pulse in the THz domain. In this case, we supposed that fitting parameters have to be a function of the delay between the femtosecond pulse and the THz pulse. Finally, by studying PEDOT/PSS and PEDOT/PSTFSIK responses for different pump intensity in a full optic experiment, where we pumped on the bipolaronic band and probed on the polaronic band, we were able to construct a possible scenario for the impact of the optical pump in these materials.

Key-words : THz-TDS spectroscopy, Optical pump-THz probe spectroscopy, Conducting polymers, Polarons, Drude-Smith model, Dyre model.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse, MM. Jean-François Roux et Frédéric Teppe pour avoir pris le temps de rapporter ce manuscrit. Je voudrais également remercier M. Jean-François Lampin de l'avoir examiné et à M. Emmanuel Abraham d'avoir présidé le jury. Enfin, merci à M. Éric Cloutet pour sa présence en tant que membre invité.

Je remercie mon directeur de thèse, Jérôme Degert, pour m'avoir guidé durant ces trois années et de m'avoir initié aux expériences de spectroscopie THz, aux montages expérimentaux essentiels lorsqu'on travaille dans le laser, moi qui venait plutôt d'un cursus théorique. J'avoue ne pas savoir si je vais vraiment continuer dans cette voie mais en tout cas ça a été une bonne mise en bouche. Merci aussi d'avoir été présent quasi-quotidiennement malgré ton emploi du temps chargé pour mes questions, mes remarques, les discussions des résultats et SURTOUT pour tenter de corriger tous les problèmes qu'on a eu durant cette thèse. Et Dieu seul sait combien on en a eu... Merci enfin pour les corrections du manuscrit et l'aide pour mettre en forme le PowerPoint pour la soutenance.

Je souhaite également remercier le chef de l'équipe, Éric Freysz, pour sa disponibilité, sa bonne humeur, son accent à mourir de rire, ses connaissances et l'aide pour comprendre les résultats que j'obtenais durant les manips. Vraiment merci.

Merci à Emmanuel Abraham pour ses conseils, les corrections de mon manuscrit et pour m'avoir accompagné à Montpellier et en Allemagne lors des conférences.

Je tiens maintenant à remercier Marc Tondusson pour l'aide inestimable en salle de manips. Honnêtement Marc, heureusement que tu étais là lorsque j'avais des soucis pour obtenir un bon signal et pour avoir lancé toutes les acquisitions qui duraient plusieurs dizaines d'heures pour la plupart. Merci pour tout ça.

Enfin, je souhaite remercier Mathias Perrin pour le programme d'extraction de l'indice de réfraction complexe, pour l'aide avec Matlab, etc.

Merci aux chimistes du LCPO pour la préparation des échantillons, les discussions sur la chimie des polymères conducteurs. Je sais à quel point il est compliqué de discuter entre chimistes et physiciens.

Finalement, merci à Jean-Pierre (et oui je suis toujours en physique!), Ulysse, même si je ne souhaite pas faire d'autre Journal Club, désolé... Thomas Bickel, pour le stage de M2.

Après les permanents, les non-permanents. D'abord, merci à toutes les personnes qui ont vécu dans le bureau : Minh (le garçon) qui est parti un peu après que je sois arrivé. Je ne t'es pas bien connu mais tu as été très sympa, j'espère que tu t'es bien amusé à Gland (en Belgique bien sur...). Mathilde qui a stoppé sa thèse un peu tôt. J'espère pour toi que ça n'a pas été une erreur et que tu as réussi à t'en sortir. Zaicheng, le chinois, thanks for your good mood and your excellent french vocabulary. Merci également à Valérian pour ta bonne humeur permanente et pour avoir tenté de m'amadouer pour que je fasse du Python. Promis, je vais essayer de m'y mettre! Enfin, merci à Gabriel pour les bonnes tranches de rigolade en compagnie d'Amine, pour les discussions à propos de LOL, le site Bonjour Madame et puis bien sur les conversations à propos de la physique... tout de même! Merci également à Thiet, Minh (la fille) et Laëtitia, les dernières arrivantes dans l'équipe

Maintenant, si on part dans l'ensemble du laboratoire, merci à Nicolas et Louis au premier étage pour les innombrables discussions lorsque j'avais la flemme de travailler. Merci Nicolas pour les discussions depuis ton stage de L3. J'espère que tu vas finir cette thèse avec brio. C'est le moins qu'on puisse attendre d'un agrégé au rang 33! Merci à Raphaël et Hugo pour les discussions et pour avoir joué les représentants des non-permanents. Merci à Alexandre Guillet pour m'avoir fait découvrir la tablette Remarkable. Bravo, tu as réussi à me faire acheter la Remarkable 2! Merci enfin à Mickaël Gadimi et à Benjamin Sanchez, au deuxième étage, pour les discussions et pour m'avoir accueilli dans le bureau lors de mon stage de M2.

Si on sort du LOMA, je souhaite remercier Stéphane et Jordan pour l'aide en M1, M2 et après en thèse pour les conversations dans le tram, en face du LOMA, etc.

Merci enfin à Maxime pour ta sympathie, pour m'avoir suivi toutes ces années et pour ta motivation à toute épreuve. Félicitations à toi pour avoir réussi à t'en sortir malgré les difficultés. Merci également de m'avoir motivé pour continuer mes recherches même si tu t'en n'es peut-être pas rendu compte. Et oui! faire des recherches en dehors de la thèse, ce n'est pas évident mais tes relectures et les discussions qu'on a à ce sujet me motivent plus que tout pour continuer.

Je tiens également à remercier mes professeurs de collège, lycée et fac pour ne pas avoir cru en moi que ce soit pour rentrer au lycée et faire un bac S, pour rentrer à la fac de physique et enfin pour faire une thèse. Grâce à vous, j'ai pu me motiver pour vous prouver que vous aviez tort. Merci beaucoup.

Finalement, un grand merci à mon grand frère Pascal pour m'avoir accueilli dans son appart durant toutes mes études supérieures, j'espère que je n'ai pas été trop embêtant pendant toutes ces années. Merci à ma petite soeur Alexandra pour avoir été là, tout simplement.

Merci enfin à mes parents pour tout ce que vous avez fait pour moi. Grâce à vous, je vais enfin pouvoir m'envoler de mes propres ailes.

Table des matières

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Introduction au rayonnement THz et aux polymères conducteurs | 1 |
| 1.1 | Rayonnement dans le domaine THz et porteurs de charge | 1 |
| 1.1.1 | Rayonnement THz | 1 |
| 1.1.2 | Porteurs de charge | 2 |
| 1.1.3 | Spectroscopie pompe optique-sonde THz | 3 |
| 1.2 | Polymères conducteurs | 4 |
| 1.2.1 | État de l’art | 4 |
| 1.2.2 | Transport de charges | 4 |
| 1.2.3 | PEDOT | 5 |
| 1.3 | Problématique | 5 |
| 1.4 | Organisation du mémoire | 6 |
| 2 | Aspects théoriques | 9 |
| 2.1 | Conduction des polymères conducteurs | 9 |
| 2.1.1 | Introduction | 10 |
| 2.1.2 | Polymères conducteurs - Dopage chimique & conduction électrique . | 11 |
| 2.2 | Conductivité et dynamique des porteurs | 13 |
| 2.2.1 | Interaction lumière-matière | 14 |
| 2.2.2 | Modèles de conductivité | 16 |
| 2.3 | Propagation d’ondes électromagnétiques et extraction de la conductivité en régime permanent | 22 |
| 2.3.1 | Propagation d’une onde électromagnétique dans un milieu non magnétique | 23 |
| 2.3.2 | Démarche générale d’extraction de l’indice de réfraction | 25 |
| 2.3.3 | Extraction de la conductivité | 27 |
| 2.4 | Propagation d’ondes électromagnétiques et extraction de la photoconduc- tivité en régime transitoire | 28 |
| 2.4.1 | Principe de l’expérience | 28 |
| 2.4.2 | Délai pompe-sonde | 29 |
| 2.4.3 | Transmission différentielle | 34 |
| 2.4.4 | Extraction et interprétation de la photoconductivité | 35 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3 | Montages expérimentaux | 40 |
| 3.1 | Présentation des échantillons : PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK | 40 |
| 3.1.1 | Structures | 41 |
| 3.1.2 | Dépôts | 44 |
| 3.1.3 | Les substrats utilisés | 45 |
| 3.2 | Génération et détection d'impulsions THz intenses | 46 |
| 3.2.1 | Génération THz | 46 |
| 3.2.2 | Détection THz | 47 |
| 3.3 | Description détaillée des techniques utilisées au cours de la thèse | 48 |
| 3.3.1 | Génération par plasma | 48 |
| 3.3.2 | La source amplifiée Titane :Saphir de la plateforme COLA du LOMA | 51 |
| 3.3.3 | Détection électro-optique | 51 |
| 3.3.4 | Montage utilisé | 54 |
| 3.3.5 | Traitement des substrats | 55 |
| 3.4 | Expériences pompe optique-sonde optique | 58 |
| 3.4.1 | Description | 58 |
| 3.4.2 | Montage expérimental | 58 |
| 3.4.3 | Exemple du quartz | 59 |
| 3.5 | Expériences de pompe optique-sonde THz | 60 |
| 3.5.1 | Description | 60 |
| 3.5.2 | Montage expérimental | 61 |
| 3.5.3 | Configuration des lignes à retard | 61 |
| 3.5.4 | Programme LabView | 63 |
| 4 | Résultats et analyse | 67 |
| 4.1 | Introduction | 67 |
| 4.1.1 | But du chapitre | 67 |
| 4.1.2 | Présentation des échantillons de polymères conducteurs étudiés . . . | 68 |
| 4.2 | Spectroscopie THz dans le domaine temporel | 68 |
| 4.2.1 | PEDOT/PSS | 68 |
| 4.2.2 | PEDOT/PSTFSIK | 74 |
| 4.3 | Spectroscopie pompe optique-sonde THz | 78 |
| 4.3.1 | PEDOT/PSS | 78 |
| 4.3.2 | PEDOT/PSTFSIK | 85 |
| 4.3.3 | Conclusion des études | 90 |
| 4.4 | Dynamique de relaxation des porteurs | 91 |
| 4.4.1 | Évolution de l'amplitude au maximum du champ THz | 91 |
| 4.4.2 | Spectroscopie pompe optique-sonde optique | 93 |
| 4.4.3 | Scénario envisagé | 94 |
| 4.4.4 | Variations de la densité de porteurs en spectroscopie OPTP | 95 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | Étude de la photo-commutation d'un complexe de Fe(II) chiral par spectroscopie linéaire et non-linéaire ultra-rapide | 99 |
| 5.1 | État de l'art | 99 |
| 5.1.1 | Introduction | 99 |
| 5.1.2 | Effets non-linéaires des complexes de Fe(II) chiraux | 101 |
| 5.2 | Déroulement du chapitre | 102 |
| 5.3 | Les échantillons étudiés | 103 |
| 5.4 | Montage expérimental | 103 |
| 5.5 | Résultats expérimentaux | 104 |
| 5.5.1 | Expérience de TRA des complexes en solution | 104 |
| 5.5.2 | Expérience de TRA des complexes sous forme de cristaux | 104 |
| 5.5.3 | Expérience de TRSH des complexes sous forme de cristaux | 105 |
| 5.6 | Modèle pour les expériences de TRSH | 106 |
| 5.7 | Analyse des données expérimentales | 108 |
| 5.7.1 | Expériences de TRA des complexes en solution et sous forme de cristaux | 108 |
| 5.7.2 | Expériences de TRSH des complexes sous forme de cristaux | 109 |
| 5.8 | Discussion | 110 |
| 5.9 | Conclusions et perspectives | 111 |

Chapitre 1

Introduction au rayonnement THz et aux polymères conducteurs

Contents

| | | |
|------------|--|----------|
| 1.1 | Rayonnement dans le domaine THz et porteurs de charge . . | 1 |
| 1.1.1 | Rayonnement THz | 1 |
| 1.1.2 | Porteurs de charge | 2 |
| 1.1.3 | Spectroscopie pompe optique-sonde THz | 3 |
| 1.2 | Polymères conducteurs | 4 |
| 1.2.1 | État de l'art | 4 |
| 1.2.2 | Transport de charges | 4 |
| 1.2.3 | PEDOT | 5 |
| 1.3 | Problématique | 5 |
| 1.4 | Organisation du mémoire | 6 |

1.1 Rayonnement dans le domaine THz et porteurs de charge

1.1.1 Rayonnement THz

La région infrarouge lointain ou térahertz (THz) du spectre électromagnétique est le siège d'une multitude d'interactions entre le rayonnement et la matière dans les systèmes physiques, chimiques et biologiques. Avec des énergies de photons de quelques meV, le rayonnement électromagnétique aux fréquences THz interagit fortement avec les systèmes qui ont des durées de vie caractéristiques de l'ordre de quelques picosecondes et des transitions énergétiques de quelques meV. Des exemples de tels systèmes incluent, les plasmas [1, 2], les excitons [3], les dipôles moléculaires [4], les phonons dans les solides cristallins [5], les cristaux moléculaires [6], la dynamique de relaxation dans les liquides aqueux [7], etc.

De plus, la spectroscopie THz permet de caractériser des dispositifs qui peuvent être utilisés dans le domaine THz, notamment des filtres [8], des miroirs et guides d'ondes [9, 10] et des matériaux tels que des cristaux photoniques [11] ainsi que des métamatériaux [12].

Par conséquent, il n'est pas surprenant qu'une technologie capable de détecter l'amplitude et la phase du rayonnement électromagnétique généré de manière cohérente dans la gamme THz soit un outil spectroscopique primordial pour la recherche en physique, chimie et biologie.

De plus, de nombreuses applications pratiques pour les systèmes optoélectroniques THz sont actuellement développées, allant du diagnostic médical et des applications de sécurité aux processus de contrôle industriels. Dans ces domaines d'application, les techniques d'imagerie THz sont au cœur de ce qui se fait actuellement.

La gamme de fréquences THz correspond à des énergies de photons comprises entre 1 et 100 meV. Par conséquent, les interactions à basse énergie dans une large gamme de matériaux peuvent être étudiées par spectroscopie dans le domaine THz. La spectroscopie dans l'infrarouge lointain a été étudiée depuis qu'elle est devenue techniquement faisable dans les années 1950 avec le développement de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La spectroscopie FTIR a été décrite dans une première revue par Loewenstein [13], contenant une discussion à la fois sur la technique et l'histoire de son développement. Une discussion détaillée de la spectroscopie FTIR est également présente dans le livre de Möller et Rothschild [14] en 1971.

Le développement du laser femtoseconde dans les années 1980 a offert une méthode alternative pour la spectroscopie dans la gamme THz, avec des fonctionnalités complètement nouvelles. Cette méthode, qui a été présentée pour la première fois en 1989 par Grischkowsky *et al.* [15], repose sur l'excitation optique d'antennes photoconductrices et est maintenant connue sous le nom de spectroscopie THz dans le domaine temporel (THz-TDS). Le développement ultérieur de la spectroscopie THz-TDS a été étroitement lié au développement plus général de la technologie laser ultrarapide, notamment le développement du laser femtoseconde Ti :saphir [16].

1.1.2 Porteurs de charge

Les porteurs de charge dans les semi-conducteurs fournissent la base d'une variété de technologies importantes, notamment les ordinateurs, les lasers à semi-conducteurs et les dispositifs électroluminescents. Le souhait constant de réduire la taille physique des appareils électroniques nécessite des blocs électroniques de plus en plus petits. Les nanostructures de tailles bien inférieures à 100 nm, comme les nanocristaux semi-conducteurs et les nanofils, fournissent de tels blocs. Il y a donc un intérêt à la fois technologique et fondamental pour les propriétés des porteurs de charges dans les matériaux nanostructurés.

Les porteurs de charge peuvent avoir des propriétés très différentes dans les semi-conducteurs, en fonction de la morphologie, de la température et des propriétés du matériau telles que la structure cristalline, la bande interdite, la fonction diélectrique et la force de couplage électron-phonon. Par exemple, dans un matériau avec une fonction diélectrique élevée, mais un couplage électron-phonon modéré, les porteurs de charge sont suffisamment séparés les uns des autres, et ainsi seront présents en tant que porteurs libres et relativement mobiles. Pour les matériaux à fort couplage électron-phonon, ces interactions porteur-réseau conduiront à la formation de polarons, porteurs habillés de déformations locales du réseau. Les polarons ont une mobilité réduite en raison de leur masse effective accrue. Pour les matériaux à fonction diélectrique réduite, des paires électron-trou, des excitons, peuvent se former, et être dissociées thermiquement à des températures élevées.

La caractéristique commune des porteurs de charge est qu'ils présentent tous une réponse distincte dans la gamme des basses fréquences du spectre électromagnétique :

les énergies de liaison des excitons et autres polarons sont typiquement dans la gamme meV et sont optiquement actifs ; la réponse des porteurs mobiles et des polarons est dictée par les interactions porteur-phonon conduisant à des interactions se produisant généralement à des échelles de temps (sub) picosecondes, entraînant une dispersion de la réponse diélectrique aux échelles d'énergie meV. La réponse diélectrique dans la même gamme d'énergie est modifiée pour les porteurs qui subissent un type de transport différent (transport par sauts ou transport dans des semi-conducteurs non cristallins). La capacité de sonder les porteurs de charge à des énergies de quelques meV ou, de manière équivalente, dans la gamme de fréquences THz, permet donc d'obtenir leur caractérisation détaillée grâce à des signatures spectrales distinctes [17–19]. La spectroscopie THz constitue ainsi une sonde sans contact de la conductivité dépendante de la fréquence, qui est déterminée par des paramètres clés tels que la densité, la mobilité des porteurs et leurs temps de diffusion.

La spectroscopie THz dans le domaine temporel utilise des impulsions électromagnétiques sub-picosecondes se propageant librement dans un matériau. Le rayonnement THz est caractérisé par des longueurs d'onde inférieures au mm, de faibles énergies de photons, correspondant à des énergies inférieures à la température ambiante.

En conséquence, de nombreux progrès ont été accomplis au cours des deux dernières décennies dans la compréhension de la physique des excitations électroniques élémentaires, grâce au développement de sources et de détecteurs de rayonnement THz cohérent. La spectroscopie THz dans le domaine temporel permet non seulement de caractériser les porteurs de charge dans des conditions de régime permanent, mais convient également parfaitement aux mesures hors équilibre : en utilisant une configuration de spectroscopie THz résolue en temps (pompe optique-sonde THz, OPTP), une impulsion optique peut être utilisée pour créer des porteurs de charge et l'évolution ultérieure de ces porteurs peut être suivie sur une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde. De cette façon, on a un accès direct aux échelles de temps et aux mécanismes de refroidissement, de piégeage et de recombinaison des porteurs, ainsi qu'à la dynamique de formation des quasiparticules telles que les excitons et les polarons.

1.1.3 Spectroscopie pompe optique-sonde THz

La spectroscopie pompe optique-sonde THz est devenue une technique puissante pour sonder le transport de charges dans une variété de matériaux homogènes et inhomogènes.

Dans une expérience de pompe optique-sonde THz, une impulsion de pompe optique crée une excitation dans un échantillon, qui est sondé avec une impulsion THz picoseconde à un instant τ après l'excitation. Dans ce cas, on sonde la conductivité dépendante du temps d'un matériau en régime statique. Il s'agit généralement d'une détection bidimensionnelle du champ électrique de la sonde THz, modulée par la pompe, à l'instant t et à l'instant τ après la photoexcitation. Il est plus simple de présenter ces informations en termes de conductivité dépendante du temps et de la fréquence $\sigma(\omega, \tau)$, c'est-à-dire une conductivité dépendante de la fréquence et qui dépend également paramétriquement du temps τ après photoexcitation [20–27].

Il est finalement important de préciser que c'est la première fois à Bordeaux qu'une expérience de ce type est montée.

1.2 Polymères conducteurs

1.2.1 État de l'art

Les matières plastiques, à la différence des métaux, sont réputées ne pas conduire le courant. De fait, elles sont par exemple utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires.

Vers la fin des années 1970, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire un "métal synthétique". Pour ce faire, le polymère doit être conjugué. Pour cela, la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples; de plus, il doit être "dopé", ce qui consiste à enlever des électrons ou à en ajouter. Ces défauts d'électrons (appelés "trous") ou ces électrons supplémentaires constituent des porteurs de charge qui peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice de l'électricité.

À la suite des travaux pionniers sur le polyacétylène (1977), les recherches ont porté sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux, obtenus sous forme de films ou de poudres et solubles essentiellement. Les recherches se sont focalisées :

- d'une part, sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques, et la mise en œuvre ;
- d'autre part, sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large.

Plusieurs familles de polymères conducteurs, dont ceux issus de la famille du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), trouvent à ce jour des applications en électronique organique soit comme couche pour l'injection de trous au sein de composants, soit comme couche active pour l'électrochromisme organique.

À partir de 1990, de nouveaux domaines d'applications sont apparus, comme la possibilité d'utiliser les oligomères ou polymères conjugués dans leur état non dopé (semi-conducteur) comme couche active au sein de composants pour l'électronique organique : diodes électroluminescentes organiques¹, transistors organiques à effet de champ², cellules photovoltaïques organiques, ou encore lasers organiques pompés électriquement.

1.2.2 Transport de charges

Les polymères semi-conducteurs sont caractérisés par des systèmes d'électrons π délocalisés le long de la chaîne polymère. Le couplage électronique entre les polymères est relativement faible à cause du désordre qui règne dans ces matériaux, caractéristique typique des matériaux amorphes dont font partie les polymères organiques, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du transport des porteurs et conduit à des mobilités plus faibles. La mobilité intra-chaîne, cependant, doit être élevée, car les porteurs de charges doivent être délocalisés sur la chaîne.

1. OLED pour *Organic Light Emitting Diode*.
2. OFET pour *Organic Field Effect Transistor*.

Des techniques qui sondent principalement le transport de charges sur la molécule, c'est-à-dire qui ne sont sensibles qu'aux déplacements des porteurs de charges à l'échelle nanométrique, sont donc souhaitables pour accéder à ce régime. Ce problème peut être traduit dans le temps en disant qu'une telle technique devrait être sensible aux mouvements des porteurs de charge à des échelles de temps picosecondes, c'est-à-dire fonctionnant à des fréquences GHz ou THz. La spectroscopie THz-TDS devrait donc fournir des résultats similaires et avec elle l'évolution résolue en temps des espèces photoexcitées.

1.2.3 PEDOT

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est un dérivé du polythiophène qui a émergé sur la scène scientifique à la fin des années 1980 [28]. Il y a plus de 10000 articles publiés sur la synthèse, sur les applications pratiques et fondamentales du PEDOT, ce qui en fait le matériau polymère conducteur le plus étudié aujourd'hui. Lorsqu'il est compensé en charge par des anions moléculaires ou polymères, il peut former un solide hautement conducteur [29] qui présente une grande stabilité dans son état chargé positivement (p-dopé). Plusieurs protocoles de synthèse ont été développés pour le matériau afin de permettre la formation de films minces et épais sur une vaste gamme de substrats. Intrinsèquement, le PEDOT est généralement instable à l'eau ; toutefois, lorsque la polymérisation en dispersion avec, par exemple, du poly(styrènesulfonate) (PSS) est obtenue [30], la stabilité de l'ensemble à l'eau est accrue. Le PEDOT/PSS a déjà été développé pour différentes formulations d'encre et de revêtement, ce qui rend possible la production d'électrodes.

En plus d'une conductivité électrique élevée, le PEDOT/PSS est stable à l'eau et est résistant à la température [31]. Il possède également une faible bande interdite de 1.5 eV, et donc des propriétés électro-optiques favorables : le film mince de PEDOT/PSS dopé est presque transparent dans le visible, tandis que le PEDOT/PSS neutre non dopé est bleu-noir avec un maximum d'absorption au milieu du domaine visible [32]. La transparence élevée de ce semi-conducteur organique ainsi qu'un niveau de Fermi d'environ 4.5 à 4.9 eV rendent le matériau utilisable comme électrode dans des dispositifs organiques électroluminescents et photovoltaïques. Néanmoins, ce polymère conducteur est instable à l'air et est insoluble dans la plupart des solvants communs, ce qui limite considérablement ces applications.

Ainsi, une équipe de recherche dirigée par G. Hadziannou et E. Cloutet au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO, UMR 5629) a récemment synthétisé un nouveau polymère conducteur à base de PEDOT, le PEDOT/PSTFSIK qui, lui, est stable à l'air et devient soluble dans plusieurs solvants.

1.3 Problématique

Au vu de ce qui a été développé dans les sections précédentes, on observe bien qu'il peut être intéressant d'étudier le transport de charges dans des polymères conducteurs à base de PEDOT. En effet, vu que ces matériaux peuvent être utilisés comme électrode dans des dispositifs organiques électroluminescents et photovoltaïques, il est important de connaître les caractéristiques des porteurs de charges qui se déplacent dans des polymères conducteurs comme le PEDOT/PSS et le PEDOT/PSTFSIK. Il serait aussi utile de comparer ces deux polymères. D'après ce que nous venons de dire, la spectroscopie THz est particulièrement intéressante de ce point de vue.

De plus, dans la première section, nous avons précisé qu'il serait intéressant d'avoir des dispositifs optiques tels des miroirs, des filtres, des polariseurs, etc. pour le domaine THz. En effet, ce genre de dispositifs existent déjà dans le domaine proche infrarouge par exemple et permettraient d'améliorer grandement la recherche dans les domaines touchant au THz. Pour cela, une étude systématique des propriétés électrique et optique de certains polymères conducteurs connus comme le PEDOT/PSS et le PEDOT/PSTFSIK est nécessaire.

1.4 Organisation du mémoire

Pour répondre à ces problématiques, nous proposons le plan suivant pour ce mémoire :

Dans un premier temps, au chapitre 2, principalement théorique, nous nous attacherons à décrire en détails les mécanismes de transport de charges dans des semi-conducteurs organiques tels que les polymères, nous évoquerons le fait qu'à cause du désordre qui règne dans ces matériaux, un modèle de Drude, qui décrit principalement des charges libres, n'est pas suffisant. Nous introduirons alors deux autres modèles, le modèle de Drude-Smith et celui de Dyre, qui nous permettront à terme de comprendre ce qu'il se passe vraiment dans ces polymères conducteurs. Par la suite, nous passerons à l'étude des deux montages expérimentaux que nous avons utilisés durant ce travail. Nous développerons en profondeur la façon de traiter les données pour en déduire la conductivité, si on utilise une expérience de spectroscopie THz-TDS, ou la photoconductivité, si on utilise plutôt une expérience de spectroscopie OPTP.

Le chapitre 3, lui, sera dévolu aux montages expérimentaux en tant que tels. Que ce soient le montage de spectroscopie THz-TDS, de spectroscopie OPTP ou encore de spectroscopie pompe optique-sonde optique, toutes les caractéristiques de montages seront données dans ce chapitre.

Enfin, au chapitre 4, nous développerons les résultats que nous avons obtenus au cours de travail et nous analyserons en détails ceux-ci de manière à répondre aux problématiques initiales en utilisant les modèles de Drude-Smith et de Dyre développés au chapitre 2. Nous étudierons également la dynamique de la réponse des porteurs dans les polymères conducteurs.

Le chapitre 5, quant à lui, est dévolu à un autre travail effectué durant la thèse : la mise en évidence des propriétés optiques non-linéaires de matériaux à transition d'états de spin chiraux et qui a fait l'objet d'une publication dans *The Journal of Physical Chemistry Letters* en septembre 2019.

Chapitre 2

Aspects théoriques

Contents

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Conduction des polymères conducteurs | 9 |
| 2.1.1 | Introduction | 10 |
| 2.1.2 | Polymères conducteurs - Dopage chimique & conduction électrique | 11 |
| 2.2 | Conductivité et dynamique des porteurs | 13 |
| 2.2.1 | Interaction lumière-matière | 14 |
| 2.2.2 | Modèles de conductivité | 16 |
| 2.3 | Propagation d'ondes électromagnétiques et extraction de la conductivité en régime permanent | 22 |
| 2.3.1 | Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu non magnétique | 23 |
| 2.3.2 | Démarche générale d'extraction de l'indice de réfraction | 25 |
| 2.3.3 | Extraction de la conductivité | 27 |
| 2.4 | Propagation d'ondes électromagnétiques et extraction de la photoconductivité en régime transitoire | 28 |
| 2.4.1 | Principe de l'expérience | 28 |
| 2.4.2 | Délai pompe-sonde | 29 |
| 2.4.3 | Transmission différentielle | 34 |
| 2.4.4 | Extraction et interprétation de la photoconductivité | 35 |

2.1 Conduction des polymères conducteurs

Après avoir présenté les polymères conducteurs au chapitre précédent, dans cette section, nous passons à la technique la plus utilisée pour modifier la conductivité électrique d'un polymère conducteur, à savoir le dopage. En suivant, nous présentons en quoi le dopage d'un polymère semi-conducteur diffère de celui d'un semi-conducteur inorganique. Puis, nous explicitons la nature des espèces chargées à l'origine de cette conduction et décrivons brièvement les mécanismes de transport dans ces matériaux.

2.1.1 Introduction

La conductivité σ d'un matériau est donnée par la relation :

$$\sigma = Ne\mu, \quad (2.1)$$

avec :

N : nombre de porteurs de charge (électrons de conduction) par unité de volume,

e : la charge de l'électron,

μ : sa mobilité.

Cette dernière est directement proportionnelle à la durée moyenne de l'intervalle de temps τ qui sépare deux collisions successives de l'électron sur le réseau ou sur une impureté, c'est-à-dire à son temps de libre parcours moyen.

- Dans le cas d'un métal, N est constant ($10^{23} e^-/\text{cm}^3$) et μ est reliée à la température T par la relation suivante :

$$\mu \propto T^{-n}. \quad (2.2)$$

Du fait de l'augmentation de l'agitation thermique avec la température, τ , et par suite σ , sont donc des fonctions décroissantes de la température.

- Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, N est thermiquement activé. Quand la température s'élève, N croît très vite, alors que τ décroît nettement plus lentement. Il en résulte que le produit $N\mu$, et par suite σ , sont des fonctions croissantes de la température. La conductivité σ est alors donnée par la relation suivante :

$$\sigma \propto \exp[-E_g/2k_B T], \quad (2.3)$$

avec :

E_g : largeur de la bande interdite,

k_B : constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

- Dans le cas d'un semi-conducteur extrinsèque, la conductivité est essentiellement contrôlée par la densité N de porteurs de charge ($N = 10^{14}$ à $10^{21}/\text{cm}^3$), c'est-à-dire par le dopage. Un semi-conducteur extrinsèque est donc un matériau dont la conductivité peut être ajustée par dopage chimique, photogénération de courant ou injection à une interface métal/semi-conducteur.
- Dans le cas des polymères conjugués, la conductivité est influencée par les deux paramètres que sont la densité des porteurs de charge N , et leur mobilité μ .

En effet :

- Il est possible d'injecter des charges dans le système d'électrons π . Les méthodes de contrôle de la densité de porteurs de charge appliquées aux matériaux inorganiques conventionnels ont été transposées aux polymères conjugués semi-conducteurs. Dans le cas des macromolécules conjuguées, l'injection de charges peut être réalisée par divers procédés, conduisant à des applications sous-tendues par des phénomènes chimiques et physiques différents.
- La délocalisation des électrons π sur la chaîne induit la mobilité des porteurs de charge et la possibilité de transport intra- et interchaîne :
 - * le transport intra-chaîne permet d'accroître la mobilité, mais introduit une localisation des états électroniques et la conduction est unidimensionnelle ;

- * dans le cas du transport inter-chaîne, le transport devient tridimensionnel et la conductivité peut être de type métallique. Ce dernier cas sera rencontré pour des matériaux ordonnés dans lesquels il y a un fort degré d'extension des chaînes, un taux d'orientation des chaînes élevé, un ordre inter-chaîne important.

2.1.2 Polymères conducteurs - Dopage chimique & conduction électrique

Dopage chimique

Le dopage [33, 34] d'un semi-conducteur intrinsèque (silicium) consiste à modifier la densité des porteurs de charge par addition délibérée d'impuretés, soit en augmentant le nombre des électrons de conduction (dopage n) soit en augmentant le nombre de trous (dopage p). Les atomes d'impuretés occupent des positions de substitution dans le réseau du semi-conducteur. Des niveaux d'énergie (E_d) apparaissent dans la bande interdite, soit près de la bande de conduction pour un donneur (dopage n), soit près de la bande de valence pour un accepteur (dopage p). Les impuretés sont facilement thermo-ionisées (E_d de l'ordre de quelques centièmes d'électrons-volt et $k_B T \approx 1/40$ eV à température ambiante) : des électrons passent dans la bande de conduction (dopage n), ou des trous apparaissent dans la bande de valence (dopage p). Une conduction est alors possible grâce aux électrons apportés dans la bande de conduction (ou aux trous introduits dans la bande de valence). Le terme de dopage a été étendu aux polymères conducteurs puisque c'est lors de l'introduction "d'impuretés" (contre-ions) qu'ils passent de l'état neutre (semi-conducteur) à l'état conducteur. Cependant, comparé au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères conjugués est de nature différente car relevant de processus différents et réalisé à des taux de l'ordre de 10 à 30% en moles ; ce qui signifie que l'on peut insérer un pour 10 voire 3 unités monomères. (contre quelques parties par million pour les semi-conducteurs inorganiques).

Porteurs de charge libre

Dans le cas idéal où les orbitales HOMO et LUMO seraient complètement délocalisées sur l'ensemble de la chaîne conjuguée (sauf pour les structures monodimensionnelles), on pourrait imaginer que l'introduction d'une charge négative (réduction) ou positive (oxydation) se traduise par l'adjonction d'un électron dans la bande de conduction ou d'un trou dans la bande de valence, respectivement, et que la charge soit également délocalisée.

En réalité, d'un point de vue énergétique, il est plus favorable de localiser la charge et d'avoir, autour de cette dernière, une déformation locale de la chaîne conjuguée, appelée déformation de Peierls. Cette propriété trouve son origine dans la capacité de la structure conjuguée d'accommoder, de façon plus générale, toute perturbation du système d'électrons π par une modification de la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de la structure, relaxant les contraintes ainsi créées. C'est ce couplage entre la structure électronique et la géométrie qui est à la base des phénomènes observés.

Dans le cas des polymères conjugués, l'injection d'une charge, positive ou négative, crée un "défaut" chargé et est associé à une déformation locale de la chaîne – ion-radical pour le chimiste, polaron ou soliton pour le physicien –, apte à se propager le long de la chaîne conjuguée (contribution intra-chaîne à la conduction) ou de chaîne à chaîne (contribution inter-chaîne à la conduction), sous l'effet d'un champ électrique. Le défaut

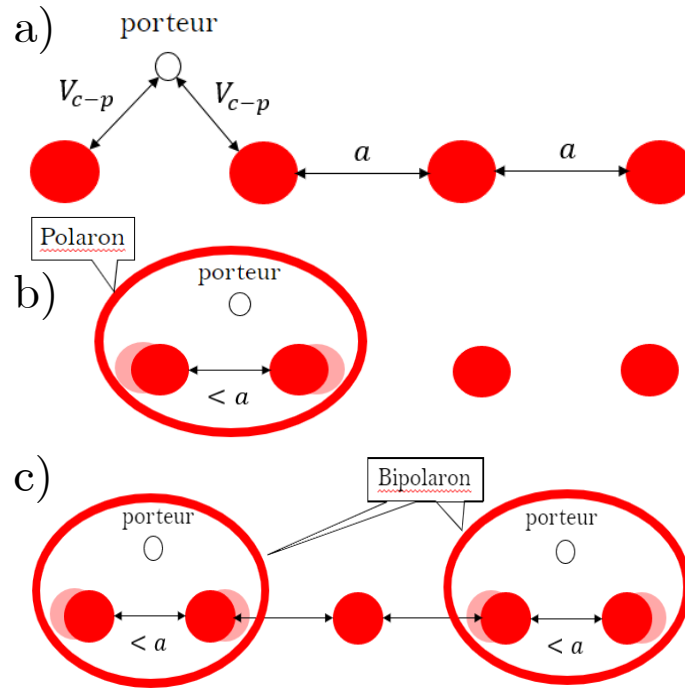


FIGURE 2.1 – a) Déformation de la chaîne polymère. b) Formation d'un polaron. c) Formation d'un bipolaron.

est créé par permutation des simples et doubles liaisons, les liaisons simples étant plus longues que les liaisons doubles.

Si on opte plutôt pour définir du concept de polaron comme une déformation de la chaîne polymère, on peut se référer à la figure 2.1 qui en donne une explication simplifiée : En a), la déformation de la chaîne polymère par un porteur de charge peut être modélisée par un potentiel V_{c-p} entre le porteur et deux éléments de la chaîne. En b), La combinaison du porteur et de la partie déformée de la chaîne forme donc le polaron qui est apte à se déplacer le long de la chaîne. Enfin en c), si il existe deux polarons sur la même chaîne et qui se déplacent de concert, il y a alors formation d'un bipolaron.

Il est important de préciser que dans les polymères conducteurs, la conduction est le fait des bipolarons. Ceci se fait par des mécanismes de saut qui transfèrent la déformation (polarisation) de la chaîne, d'un endroit à l'autre, avec l'intervention de modes de déformation du réseau (phonons).

Mécanismes de conduction

Comme il a été rappelé précédemment (relation (5.1)), lorsque la température diminue, la conductivité d'un métal croît, alors que la conductivité d'un semi-conducteur intrinsèque décroît exponentiellement. Cette différence provient essentiellement du fait que, dans les métaux, les porteurs de charge sont en nombre constant, alors que dans les semi-conducteurs intrinsèques ces porteurs doivent être excités thermiquement, ainsi par suite leur nombre décroît et tend vers zéro à basse température. Dans le cas du semi-conducteur extrinsèque, la conductivité n'est que très faiblement dépendante de la température.

Nous ne considérerons ici que les polymères conducteurs ayant des conductivités inférieures à 100 S/cm (polypyrrole, polythiophène, polyaniline). Notons qu'il s'agit des

polymères les plus étudiés et les plus utilisés dans des applications en raison de leur stabilité (toute relative) à l'air. La variation en température de la conductivité de ces polymères conducteurs diffère de celles décrites précédemment. Lorsque la température s'abaisse, la conductivité diminue, contrairement à celle d'un métal, mais moins vite que dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque. La variation est de type exponentielle, mais avec un exposant pour la température inférieur à 1. La loi d'évolution est du type [35,36] :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^\alpha], \quad (2.4)$$

avec $\alpha = 1/2$ ($= 1$ pour un semi-conducteur intrinsèque).

La loi de comportement en température serait donc plus proche de celle d'un semi-conducteur intrinsèque (relation (5.2)), pour lequel le nombre de porteurs est thermiquement activé. Or, dans un polymère conducteur, comme dans un métal, le nombre de porteurs de charge ne dépend pas de la température. La dépendance en température reflète, ici, celle de la mobilité des porteurs de charge : elle diminue vers les basses températures, alors qu'elle augmente dans le cas d'un métal.

La relation (5.3) est caractéristique des lois de comportement rencontrées dans les milieux désordonnés. Ce type de loi est généralement attribué à un mécanisme de conduction par saut de portée variable entre états localisés (variable range hopping) ; il en résulte que T_0 est une constante dont la valeur est reliée à la plus haute barrière énergétique rencontrée par une charge lors du transport par sauts. Ce modèle décrit par Mott a été développé pour les semi-conducteurs non cristallins. Dans le cadre des polymères conducteurs, ce modèle, bien que qualitativement satisfaisant, conduit à des valeurs physiquement aberrantes pour les paramètres microscopiques qui lui sont associés, dont T_0 . Ce n'est qu'en 1994 qu'une approche différente du problème a été proposée, en adaptant aux polymères conducteurs électroniques un modèle décrivant le mécanisme de conduction dans les matériaux désordonnés : Charging Energy Limited Tunnelling [37] (effet tunnel de charge limité) (CELT). Ce modèle a été originellement proposé pour les métaux granulaires dans lesquels le phénomène de conduction est supposé avoir lieu entre grains conducteurs de petites tailles séparés par des barrières isolantes. L'adaptation aux polymères conjugués (Random free-energy barrier model (RFEB)) prend en compte les spécificités de ces matériaux fortement désordonnés comme l'hétérogénéité de dopage des polymères conducteurs par exemple ; les modifications apportées concernent la nature de l'état conducteur, ainsi que l'origine et les caractéristiques des grains conducteurs. Ces derniers sont décrits en termes d'amas polaroniques, c'est-à-dire de régions fortement dopées résultant d'une distribution hétérogène des contre-ions, au sein desquelles le mouvement des porteurs de charges entre chaînes polymères adjacentes a lieu par effet tunnel assisté par les dopants. La conductivité est gouvernée par un mécanisme de saut entre ces amas polaroniques très conducteurs séparés par des zones à faible taux de dopage. Dans ce cadre, le paramètre T_0 de la relation (5.3) s'exprime comme une fonction de la distance moyenne s entre amas polaroniques, de leur diamètre moyen d et de l'énergie de répulsion coulombienne entre deux polarons U [38] :

$$T_0 = \frac{8U s^2}{k_B d^2} \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{s}{d}}, \quad (2.5)$$

avec k_B constante de Boltzmann.

2.2 Conductivité et dynamique des porteurs

Dans cette section, nous donnons la définition des quantités primordiales pour la suite, à savoir l'indice de réfraction, la permittivité et surtout la conductivité. Ensuite,

nous développerons trois modèles pour la conductivité qui seront utiles pour décrire les mécanismes de conduction dans les polymères conducteurs considérés précédemment.

2.2.1 Interaction lumière-matière

Équations de Maxwell

Si nous utilisons une notation implicite pour les dépendances temporelle et spatiale des champs ($\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rightarrow \mathbf{E}$), les équations de Maxwell pour un milieu continu s'écrivent :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_\ell, \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.7)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.8)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H} = \mathbf{J}_\ell + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.9)$$

où ρ_ℓ et \mathbf{J}_ℓ représentent respectivement la densité de charge libre, et la densité de courant libre, qui peuvent exister dans le milieu considéré. Toutes quantités peuvent être complexes et peuvent donc dépendre de la fréquence.

Le champ \mathbf{D} qui apparaît dans les équations de Maxwell est défini par

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (2.10)$$

avec $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$. ϵ_r est la permittivité relative qui s'exprime en fonction de la susceptibilité diélectrique par $\epsilon_r = 1 + \chi$.

Pour le champ magnétique, nous avons

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (2.11)$$

Or, dans notre cas, nous aurons toujours affaire à des milieux non magnétiques. Ainsi, $\mathbf{M} = \mathbf{0}$. \mathbf{P} est la polarisation électrique. Ce dernier vecteur est relié à la densité de courant de polarisation par

$$\mathbf{J}_p = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}. \quad (2.12)$$

Même si les équations de Maxwell citées ci-dessus sont vraies dans un milieu quelconque, et donnent la dynamique des champs, elles ne permettent pas de caractériser complètement le problème. Ainsi, il faut émettre des hypothèses supplémentaires qui relient les champs entre eux, via les propriétés physiques du milieu continu considéré. Ce sont les relations constitutives.

Si nous nous plaçons dans un milieu linéaire, isotrope, homogène et ohmique, la conductivité, $\tilde{\sigma}$, est un nombre complexe qui relie le densité de courant de charges libres, au champ électrique qui le provoque, suivant la relation

$$\mathbf{J}_\ell(t) = \tilde{\sigma}(t) * \mathbf{E}(t) \quad (2.13)$$

Il existe, bien entendu, d'autres relations constitutives dont celles présentées juste avant et qui définissent \mathbf{D} , par exemple ($\mathbf{D} = \tilde{\epsilon} * \mathbf{E}$). Mais il n'y a réellement que celle-ci qui nous intéressera dans ce travail.

Équation d'onde

En négligeant la partie magnétique et en traitant l'onde électromagnétique comme un champ électrique oscillant, l'équation d'onde pour ce champ s'écrit, en prenant le rotationnel de (2.8) et en combinant avec (2.9) tout en prenant en compte les relations (2.10), (2.11) et (2.13) :

$$\Delta \mathbf{E} = \mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \tilde{\sigma} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2.14)$$

En notation complexe¹, une solution de l'équation d'onde précédente consiste à choisir un champ électrique pouvant être représenté par une onde plane monochromatique oscillant à la fréquence ω et qui est décrite par $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ avec un vecteur d'onde \mathbf{k} . La relation de dispersion associée est donnée par

$$k^2 = \omega^2 \mu_0 \left(\varepsilon + i \frac{\tilde{\sigma}}{\omega} \right). \quad (2.15)$$

Lien entre permittivité, conductivité et indice de réfraction

En l'absence de charges libres, l'équation d'onde permet de retrouver la vitesse, v , à laquelle se propage les ondes dans un milieu donné :

$$\frac{\omega}{k} = v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu_0}} \quad (2.16)$$

Par analogie avec cette relation, nous remarquons que (2.15) tient compte de la présence des charges libres, ce qui modifie l'expression de la permittivité en :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon + i \frac{\tilde{\sigma}}{\omega}. \quad (2.17)$$

C'est donc une permittivité complexe qui correspond aux charges libres dans le matériau.

Néanmoins, habituellement, il est préférable d'utiliser la permittivité relative, $\tilde{\varepsilon}_r$ définie par

$$\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_r + i \frac{\tilde{\sigma}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.18)$$

Pour toute la suite, on notera $\varepsilon_r \rightarrow \varepsilon_\infty$ la permittivité relative pour $\omega \rightarrow \infty$, et $\tilde{\varepsilon}$ la permittivité relative.

Sous forme complexe, il vient alors² :

$$\begin{cases} \tilde{\sigma}_R &= \varepsilon_0 \omega \tilde{\varepsilon}_I, \\ \tilde{\sigma}_I &= \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - \tilde{\varepsilon}_R). \end{cases} \quad (2.19)$$

Le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$, et la vitesse de la lumière dans le milieu, v , donnée par (2.16) permet de définir l'indice de réfraction :

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}. \quad (2.20)$$

Par analogie, on définit l'indice de réfraction complexe par :

-
1. C'est équivalent à prendre la transformée de Fourier en temps de l'équation d'onde.
 2. On note R pour la partie réelle et I pour la partie imaginaire. Ainsi, par exemple $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_R + i \tilde{\sigma}_I$.

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}. \quad (2.21)$$

La partie réelle de \tilde{n} est l'indice de réfraction introduit précédemment et la partie imaginaire, notée κ , est appelée *indice d'extinction*. Elle est reliée au coefficient d'absorption α d'un matériau par la relation

$$\alpha = \frac{2\omega}{c}\kappa. \quad (2.22)$$

Ainsi, mise sous forme complexe, (2.21) devient

$$\begin{cases} \tilde{\epsilon}_R &= n^2 - \kappa^2, \\ \tilde{\epsilon}_I &= 2n\kappa. \end{cases} \quad (2.23)$$

2.2.2 Modèles de conductivité

Dans cette sous-section, nous développons les différents modèles de conductivité que nous avons utilisés au cours de ce travail et qui correspondent le mieux aux polymères conducteurs. Le plus simple, et le plus connu, est le modèle de Drude pour les métaux. Néanmoins, nous verrons par la suite (au chapitre 4) que ce modèle n'est pas compatible avec la physique des semi-conducteurs et plus précisément celle des polymères conducteurs. Nous développerons alors deux autres modèles, celui de Drude-Smith et celui de Dyre qui ont tous deux leurs avantages et leurs inconvénients.

Modèle de Drude

Développé par le physicien allemand Paul Drude [39] (1863-1906) en 1900, il s'agit d'une adaptation de la théorie cinétique des gaz aux porteurs de charge (électrons ou trous) des métaux. Dans ce modèle, on considère les porteurs de charge d'un métal comme des particules classiques ponctuelles confinées à l'intérieur du volume défini par l'ensemble des atomes de l'échantillon. Nous obtenons alors un gaz qui est entraîné dans un mouvement par des champs électriques et magnétiques et freiné dans ce mouvement par des collisions. Il permet de rendre compte de plusieurs propriétés des métaux comme la conductivité électrique, la conductivité thermique ou encore l'effet Hall.

Ce modèle repose sur les trois hypothèses suivantes :

- Le système est assimilé à un ensemble de N charges par unité de volume, de charge électrique q et de masse effective m^* , sans interaction entre elles.
- Les charges peuvent être décrites classiquement.
- Les charges subissent des collisions. La probabilité qu'une charge subisse une collision entre t et $t + dt$ est donnée par $\frac{dt}{\tau}$, où τ est le temps moyen entre deux collisions consécutives. Cela définit une diffusion isotrope.

Compte tenu de ces hypothèses, en appliquant le principe fondamental de la dynamique à une des charges, il vient :

$$m^* \frac{dv}{dt} = F_e - m^* \gamma v, \quad (2.24)$$

où v est la vitesse de la charge considérée. $F_e = qE$ est la force électrique qui s'exerce sur la charge. Enfin, $\gamma = 1/\tau$ est le taux de collisions que subit la charge. En simplifiant par m^* , on obtient :

$$\frac{dv}{dt} + \gamma v = \frac{qE}{m^*}. \quad (2.25)$$

Si le champ électrique est sinusoïdal,

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.26)$$

alors la solution de l'équation différentielle est, en écriture complexe :

$$\tilde{v}(t) = \frac{qE_0}{\gamma m^*} \frac{\gamma}{\gamma - i\omega}. \quad (2.27)$$

Maintenant, à partir de la loi d'Ohm locale (2.13), vu que $J = Nqv$ est la densité de courant, pour la conductivité électrique, il vient :

$$\tilde{\sigma}_D(\omega) = \frac{Nq^2}{\gamma m^*} \frac{\gamma}{\gamma - i\omega}. \quad (2.28)$$

Si on appelle fréquence plasma la quantité $\omega_p^2 := \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m^*}$, on arrive à :

$$\tilde{\sigma}_D(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\gamma} \frac{\gamma}{\gamma - i\omega}. \quad (2.29)$$

Finalement, cette expression peut être reformulée en définissant la conductivité en régime continu³ :

$$\sigma_{dc} = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\gamma}, \quad (2.30)$$

pour obtenir

$$\tilde{\sigma}_D(\omega) = \sigma_{dc} \frac{\gamma}{\gamma - i\omega}. \quad (2.31)$$

Des valeurs typiques de $\tilde{\sigma}_D(\omega)$ sont montrées sur la figure 2.2 pour différentes valeurs de γ . On remarque que la partie imaginaire exhibe une résonance (un pic) qui est centrée en $\omega = \gamma$. La partie réelle, elle, est toujours décroissante lorsque la fréquence augmente. Un fait important à noter concerne le signe de ces courbes. En effet, autant la partie réelle que la partie imaginaire sont purement positives.

Si nous prenons la transformée de Fourier inverse de (2.31), il vient

$$\sigma_D(t) = \sigma_{dc} e^{-\gamma t} H(t), \quad (2.32)$$

où $H(t)$ est la fonction de Heaviside. Cette formule est à relier à la probabilité $dP(t)$ qu'une charge subisse deux collisions successives entre t et $t + dt$ et qui vaut

$$P(t + dt) - P(t) = dP(t) = \gamma dt e^{-\gamma t}. \quad (2.33)$$

Cette expression, elle, vient de la dernière hypothèse associée au modèle de Drude citée au-dessus.

3. En anglais d.c. pour *direct current*.

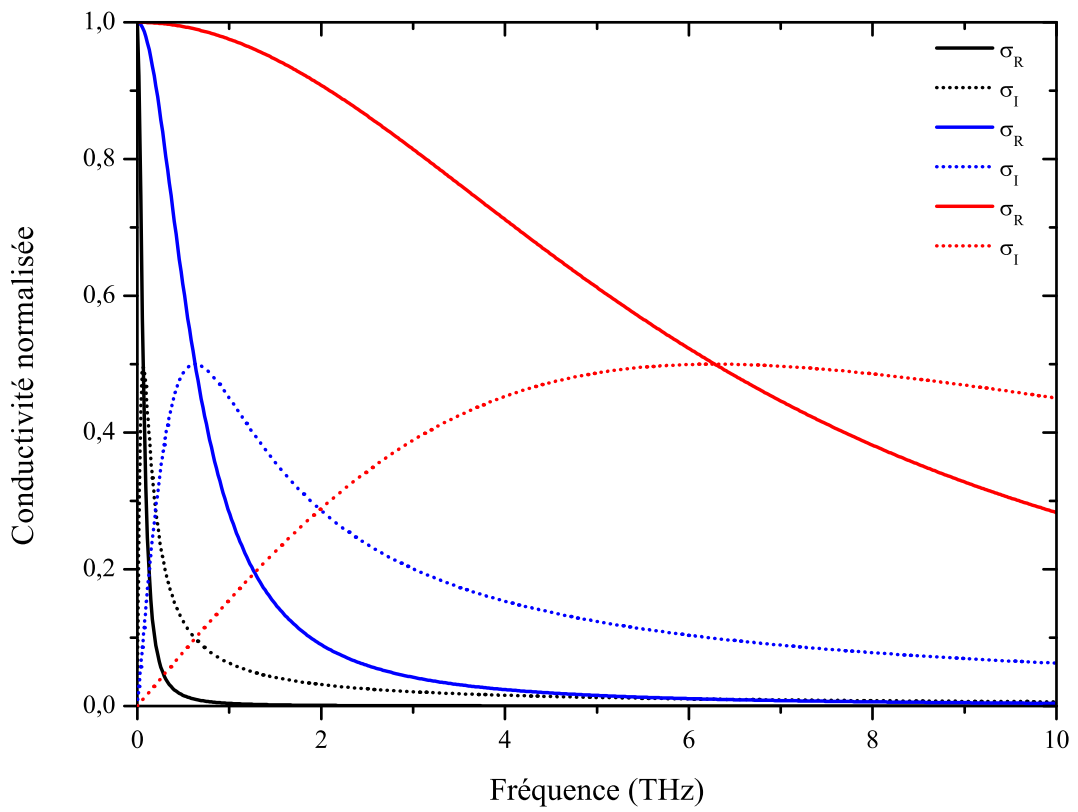


FIGURE 2.2 – Valeurs de la conductivité σ_D normalisée par σ_{dc} dans le cadre du modèle de Drude pour trois valeurs de $\gamma = 0.01$ rad/s (courbe noire), 0.1 rad/s (courbe bleue) et 1 rad/s (courbe rouge)

Modèle de Drude-Smith

Comme explicité auparavant, le modèle de Drude est utile pour étudier la dynamique des porteurs dans les métaux. Cependant, dans les semi-conducteurs par exemple, ce modèle donne des résultats erronés et il est donc nécessaire de le modifier. Ainsi le modèle de Drude-Smith est une première tentative de modification qui consiste à ajouter la possibilité de rétrodiffusion pour les particules. Néanmoins, pour ce modèle, il existe encore des difficultés d'interprétation des résultats du fait qu'il est purement phénoménologique.

Pour ce modèle, au lieu d'utiliser (2.33), nous supposons que la probabilité qu'une charge subisse n collisions entre t et $t + dt$ est décrite par une loi statistique de Poisson :

$$P(t)dt = \frac{(\gamma t)^n}{n!} e^{-t/\tau} dt. \quad (2.34)$$

La diffusion n'est donc plus isotrope comme dans le cas du modèle de Drude. De façon à décrire des "collisions vers l'arrière"⁴, le physicien N. V. Smith [40, 41] a introduit un ensemble de paramètres c_n . Chaque c_n peut être vu comme la probabilité d'avoir une collision vers l'arrière privilégiée. Ces coefficients peuvent avoir une valeur comprise entre -1 et 0 , où une collision vers l'arrière "complète" est donnée par $c_n = -1$ et la diffusion isotrope est retrouvée pour $c_n = 0$.

À partir de (2.34), l'équivalent de (2.32) pour le modèle de Drude-Smith est donné par

$$\sigma_{DS}(t) = \sigma_{dc} H(t) e^{-\gamma t} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \frac{(\gamma t)^n}{n!} \right]. \quad (2.35)$$

Soit, en prenant la transformée de Fourier :

$$\tilde{\sigma}_{DS}(\omega) = \sigma_{dc} \frac{\gamma}{\gamma - i\omega} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \left(\frac{\gamma}{\gamma - i\omega} \right)^n \right]. \quad (2.36)$$

C'est la forme générale de la conductivité pour le modèle de Drude-Smith. Cependant, ce n'est pas l'expression qui est la plus communément utilisée. En effet, Smith [40] a proposé de se restreindre à $n = 1$ avec $c_{n>1} = 0$ en supposant qu'une collision vers l'arrière pouvait se produire dès la première collision. Dans ce cas, il vient

$$\tilde{\sigma}_{DS}(\omega) = \sigma_{dc} \frac{\gamma}{\gamma - i\omega} \left(1 + c_1 \frac{\gamma}{\gamma - i\omega} \right). \quad (2.37)$$

Comme dans le cas du modèle de Drude, nous avons représenté sur la figure 2.3 la partie réelle et imaginaire de la conductivité dans le cadre du modèle de Drude-Smith pour $\gamma = 0.1$ rad/s et pour différentes valeurs de c_1 . En comparant avec la figure 2.2, on remarque aisément que l'influence de c_1 se fait surtout sentir sur la partie réelle qui exhibe désormais une résonance. De plus, contrairement au modèle de Drude, la partie imaginaire peut être négative.

Une attention particulière doit être portée à σ_{dc} qui correspond au modèle de Drude. (cf eq. (2.30)). Pour le modèle de Drude-Smith, cette expression est modifiée selon [42] :

$$\sigma_{dc}^{DS} = \sigma_{dc}(1 + c_1). \quad (2.38)$$

4. En anglais, *backscattering*.

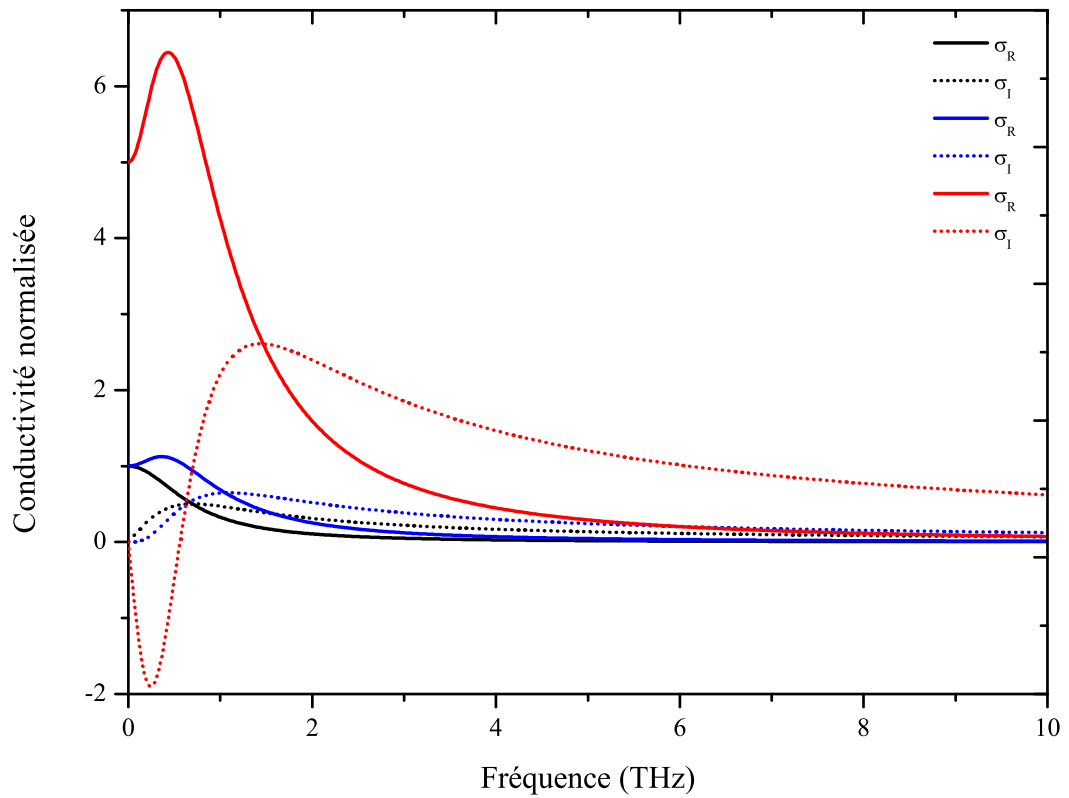


FIGURE 2.3 – Valeurs de la conductivité σ_{DS} normalisée par σ_{dc}^{DS} dans le cadre du modèle de Drude-Smith avec $\gamma = 0.1$ rad/s et pour trois valeurs de $c_1 = -0.1$ (courbe noire), -0.5 (courbe bleue) et -0.9 (courbe rouge)

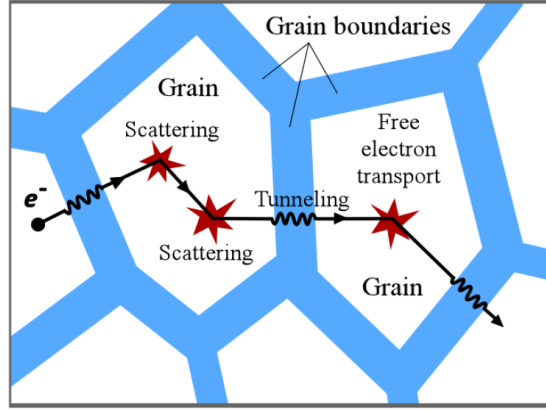


FIGURE 2.4 – Schéma décrivant le transport de charges au sein de grains (intra-grain) et au travers des grains (inter-grains) dans les polymères conducteurs (tirée de [45]).

Modèle de Dyre

Dans ce modèle, développé par J. C. Dyre [43–45] à la fin des années 1980, on considère un solide désordonné composé de grains accolés les uns aux autres. La conductivité associée au transport de charges intra-grain sera décrite par un modèle de type Drude alors que celle associée à un transport de charges inter-grains va s’accomplir par effet tunnel pour traverser l’espace entre les grains comme représenté sur la figure 2.4. Comme expliqué dans la première section de ce chapitre, ce modèle est le RFEB.

La conductivité associée à l’effet tunnel peut s’écrire à partir d’un modèle de saut⁵ comme

$$\tilde{\sigma}_H(\omega) = -\sigma_t \frac{i\omega\tau_t}{\ln(1 - i\omega\tau_t)}, \quad (2.39)$$

où l’expression de la conductivité tunnel se s’exprime par :

$$\sigma_t = \frac{N_t e^2 d^2}{6k_B T \tau_t} \quad (2.40)$$

et dépend de l’espacement d entre les grains, de la température T , de la densité de porteurs tunnel N_t ainsi que de la durée pendant laquelle s’effectue le transfert de charges τ_t d’un grain à l’autre.

Dans ce modèle, la conductivité totale $\tilde{\sigma}(\omega)$ est donnée comme une combinaison de la conductivité pour le modèle de Drude et de la conductivité tunnel selon :

$$\frac{1}{\tilde{\sigma}(\omega)} = \frac{f}{\sigma_D(\omega)} + \frac{1-f}{\sigma_H(\omega)} \quad (2.41)$$

avec f la fraction volumique de grains.

Nous avons représenté la partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité dans le cadre du modèle de Dyre sur la figure 2.5. On observe des comportements différents suivant les valeurs de f . D’après (2.41), nous remarquons que plus f est proche de 1 et plus le mécanisme de conduction sera proche de celui décrit par le modèle de Drude. Pour $f = 0.1$, la conductivité est plus du type tunnel et on observe effectivement un comportement très différent avec un plateau au départ.

5. En anglais *hopping model*.

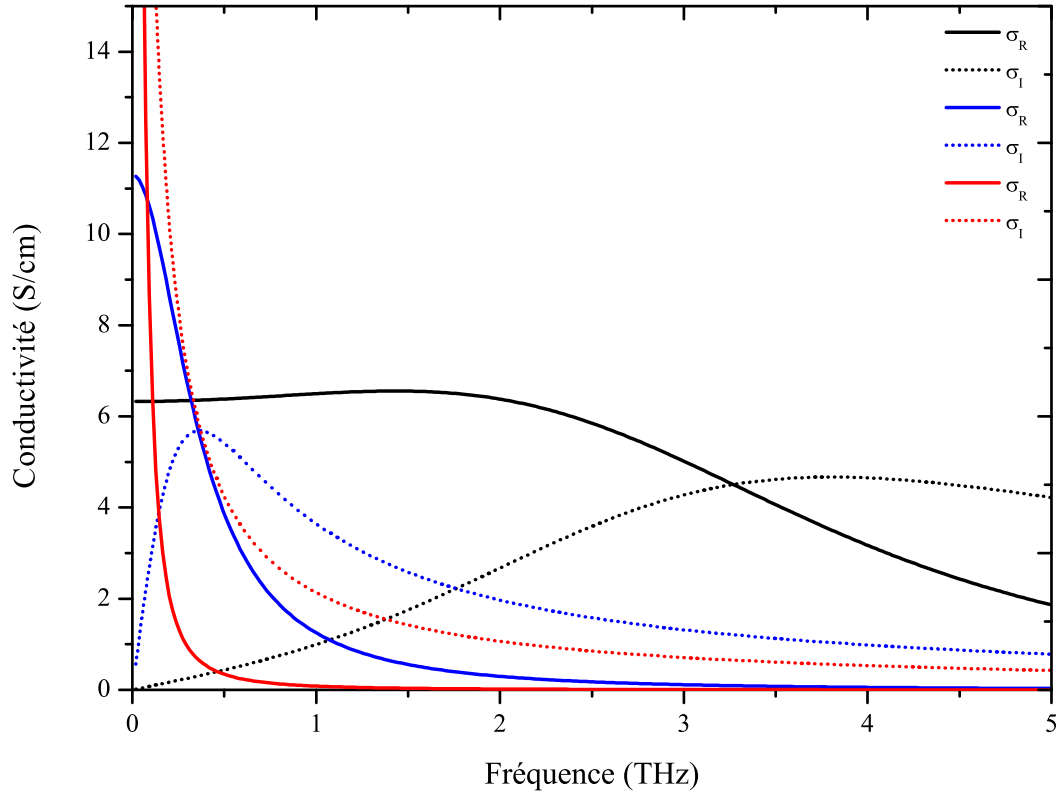


FIGURE 2.5 – Valeurs de la conductivité $\tilde{\sigma}$ dans le cadre du modèle de Dyre avec $\sigma_t = 5.7$ S/cm, $\tau_t = 0.4$ ps, $\sigma_{dc} = 600$ S/cm et $\gamma = 0.05$ rad/s et pour trois valeurs de $f = 0.1$ (courbe noire), 0.5 (courbe bleue) et 0.9 (courbe rouge).

Nous n’avons pas représenté la conductivité normalisée par la conductivité dc comme pour les modèles précédents puisque celle-ci ne se trouve pas en facteur comme on le remarque aisément dans (2.41). Ainsi, normaliser cette conductivité fait apparaître des termes supplémentaires qui ne peuvent pas être simplifiés.

L’avantage de ce modèle est également son inconvénient : il y a une grande quantité de paramètres à prendre en compte. Autant cela est utile puisque, contrairement au modèle de Drude-Smith, tous ces paramètres décrivent correctement un phénomène physique particulier (en l’occurrence un effet tunnel), autant le nombre conséquent de paramètres rend difficile l’ajustement avec les données expérimentales.

2.3 Propagation d’ondes électromagnétiques et extraction de la conductivité en régime permanent

Dans cette section, nous allons développer les outils théoriques nécessaires pour extraire la conductivité complexe d’un échantillon non-magnétique, dispersif et absorbant à partir de données expérimentales obtenues par spectroscopie THz dans le domaine temporel (ou THz-TDS).

2.3.1 Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu non magnétique

Propagation à travers un échantillon

À la sous-section 2.2.1, nous avons montré qu'une solution oscillante de l'équation d'onde (2.14), représentée en notation complexe par $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$, permettait d'obtenir la relation de dispersion suivante

$$k^2 = \omega^2 \mu_0 \left(\epsilon + i \frac{\tilde{\sigma}}{\omega} \right). \quad (2.42)$$

Si nous utilisons (2.18) et (2.21), il vient

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon} = \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{n}^2, \quad (2.43)$$

où nous avons explicité le lien entre $\tilde{\epsilon}$ et \tilde{n} .

En prenant la racine carrée de cette relation et en faisant apparaître la partie réelle et la partie imaginaire de \tilde{n} , on obtient

$$k = \frac{\omega}{c} (n + i\kappa). \quad (2.44)$$

Donc, si nous en revenons à la solution en champ électrique oscillant de l'équation d'onde, il apparaît que durant la propagation au sein d'un milieu d'indice \tilde{n} , le long de l'axe Oz , la phase de ce champ sera modifiée comme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] = \mathbf{E}_0 \exp \left[i\omega \left(\frac{n}{c} z - t \right) - \frac{\omega}{c} \kappa z \right]. \quad (2.45)$$

Le premier terme du crochet correspond à une variation de la phase de l'onde plane monochromatique et est liée à la partie réelle de l'indice de réfraction. Le second terme correspond, lui, à une atténuation du faisceau transmis et dépend de la partie imaginaire de l'indice.

En prenant le carré du module du champ électrique, on retrouve la loi de Beer-Lambert, à savoir

$$I(z) = |\mathbf{E}|^2 = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (2.46)$$

avec α le coefficient d'absorption défini par la relation (2.22) et $I_0 = |\mathbf{E}_0|^2$.

Fonctions de transmission

Dans la sous-section précédente, on s'était placé à une fréquence ω particulière. Désormais, on suppose avoir un champ $E(t)$ qui est une superposition d'ondes planes monochromatiques.

Donc, si nous appliquons les résultats précédents à la propagation, au travers d'un substrat d'indice \tilde{n}_s et d'épaisseur L , d'une onde plane monochromatique de champ incident $E_0(\omega)$ dans le domaine spectral, à la sortie du substrat il vient⁶ :

$$E_s(\omega) = E(\omega, L) = E_0(\omega) t_{a/s} \exp \left(-i\omega \tilde{n}_s \frac{L}{c} \right) t_{s/a}, \quad (2.47)$$

6. L'indice "s" signifie "substrat".

où on a utilisé les coefficients de transmission de Fresnel à une interface A/B :

$$t_{A/B} = \frac{2\tilde{n}_A}{\tilde{n}_A + \tilde{n}_B}. \quad (2.48)$$

Cette expression suppose que l'onde électromagnétique est en incidence normale sur l'échantillon, comme dans nos expériences.

En notant $E_a(\omega)$ le champ électrique ayant traversé une épaisseur L d'air en lieu et place du substrat, il vient :

$$E_a(\omega) = E_0(\omega) \exp\left(-i\omega\tilde{n}_a\frac{L}{c}\right). \quad (2.49)$$

Nous pouvons alors construire le rapport de $E_s(\omega)$ et de $E_a(\omega)$, appelé fonction de transmission du substrat et notée $T_s(\omega)$ ⁷ :

$$T_s(\omega) = \frac{E_s(\omega)}{E_a(\omega)} = \frac{4\tilde{n}_s}{(1 + \tilde{n}_s)^2} \exp\left[-i\omega(\tilde{n}_s - 1)\frac{L}{c}\right]. \quad (2.50)$$

Maintenant, si un film d'indice \tilde{n}_f et d'épaisseur ℓ est déposé sur le substrat comme représenté sur la figure 2.6, le champ électrique qui aura traversé le système {film+substrat} au complet s'écrira :

$$E_f(\omega) = E_0(\omega)t_{a/f} \exp\left(-i\omega\tilde{n}_f\frac{\ell}{c}\right) t_{f/s} \exp\left(-i\omega\tilde{n}_s\frac{L}{c}\right) t_{s/a}. \quad (2.51)$$

Finalement, la fonction de transmission du film seul s'écrit sous la forme :

$$T_f(\omega) = \frac{E_f(\omega)}{E_s(\omega)} = \frac{\tilde{n}_f(1 + \tilde{n}_s)}{(1 + \tilde{n}_f)(1 + \tilde{n}_s)} \exp\left[-i\omega(\tilde{n}_f - 1)\frac{\ell}{c}\right]. \quad (2.52)$$

Effet Fabry-Pérot

Ces formules pour la transmission d'une onde présuppose que celle-ci est entièrement transmise au travers d'un échantillon. En effet, dans le développement précédent nous n'avons pas pris en compte des termes liés aux réflexions sur les parois internes de l'échantillon qui se comporte alors comme une cavité Fabry-Pérot. Néanmoins, il existe de nombreux cas [46] où on doit tenir compte de ces multiples réflexions sur les faces de l'échantillon. Ceci se fait en multipliant la fonction de transmission précédente pour le film déposé sur un substrat (le tout disposé dans l'air) par des termes associés à ces réflexions :

$$FP_{jkl} = \sum_{p=0}^P \left[r_{k/\ell} r_{k/j} \exp\left(4i\omega\tilde{n}_k\frac{d_k}{c}\right) \right]^p, \quad (2.53)$$

où j, k, ℓ représentent les différents milieux que l'onde traverse (dans le sens j, k, ℓ) et où on a également utilisé les coefficients de réflexion de Fresnel à une interface A/B :

$$r_{A/B} = \frac{\tilde{n}_A - \tilde{n}_B}{\tilde{n}_A + \tilde{n}_B}. \quad (2.54)$$

7. On suppose que l'indice de l'air vaut $\tilde{n}_a = 1 + 0i$.

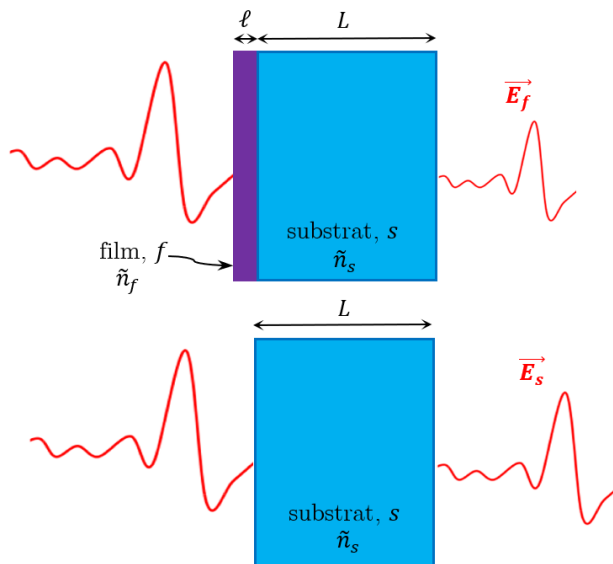


FIGURE 2.6 – Modèle décrivant l’interaction d’une impulsion THz avec un film déposé sur un substrat et une référence en spectroscopie THz-TDS. Le film est représenté par f , d’indice de réfraction complexe \tilde{n}_f et d’épaisseur ℓ et le substrat par s , d’indice \tilde{n}_s et d’épaisseur L .

Dans ce cas, la fonction de transmission totale devient :

$$T_f(\omega) = (2.52) \frac{\text{FP}_{afs} \text{FP}_{fsa}}{\text{FP}_{asa}}. \quad (2.55)$$

Expérimentalement, lors d’une acquisition de données pour la spectroscopie THz dans le domaine temporel, ces réflexions multiples induisent des répliques (appelées “échos”) de l’impulsion THz principale mais retardées d’une certaine durée. Comparer l’épaisseur du milieu traversé par l’onde et la longueur d’onde THz est un bon critère permettant d’affirmer que l’impulsion principale et les échos sont bien séparés.

Si $d > \lambda_{\text{THz}}$, on parlera dans ce cas d’un milieu *épais* et il sera alors tout à fait possible d’éliminer ces échos à la main (technique appelée “fenêtrage temporel”). À l’inverse, si $d \ll \lambda_{\text{THz}}$, on parlera d’un milieu *fin* et, dans ce cas, on devra tenir compte de l’effet Fabry-Pérot. En effet, l’impulsion principale et les échos seront alors indiscernables et il ne sera donc plus possible de les exclure à la main sans perdre de l’information.

Pour simplifier l’expression de la fonction de transmission, on peut aussi étudier la quantité $|\tilde{n}\omega d/c|$ qui se trouve dans l’exponentielle de (2.53). Si $|\tilde{n}\omega d/c| \ll 1$, on pourra alors faire un développement limité de l’exponentielle.

2.3.2 Démarche générale d’extraction de l’indice de réfraction

Fonction de transmission

En pratique, l’expérience de spectroscopie THz dans le domaine temporel permet d’obtenir les différents champs électriques qui ont traversé l’air uniquement, le substrat uniquement et enfin le film et le substrat. À partir de la transformée de Fourier de ces

champs, on en déduit les fonctions de transmission expérimentales⁸ :

$$T_s^{\text{exp}}(\omega) = \frac{\mathcal{F}[E_s^{\text{exp}}(t)]}{\mathcal{F}[E_a^{\text{exp}}(t)]} \quad (2.56)$$

$$T_f^{\text{exp}}(\omega) = \frac{\mathcal{F}[E_f^{\text{exp}}(t)]}{\mathcal{F}[E_s^{\text{exp}}(t)]} \quad (2.57)$$

Au vu des expressions pour les fonctions de transmission du substrat (2.50) et du film (2.52) accompagnées des termes Fabry-Pérot nécessaires, on s'aperçoit que les indices de réfraction \tilde{n}_s et \tilde{n}_f sont les seules vraies inconnues en supposant qu'on connaisse l'épaisseur des échantillons. Ainsi, en minimisant les écarts entre T^{exp} et T , nous avons un moyen robuste pour obtenir l'indice de réfraction complexe du substrat et du film [47].

Routine d'extraction

En premier lieu, nous avons tenté d'obtenir les indices de réfraction complexes au moyen de la fonction `fminsearch` du logiciel Matlab et qui utilise l'algorithme du gradient. Néanmoins, bien que celle-ci permette d'obtenir des résultats corrects dans le cas d'une lame seule telle que des nanotubes de carbone, pour un film déposé sur un substrat, cette fonction n'est plus adaptée. Le problème a été résolu en utilisant la méthode de l'approximant de Padé [48] qui permet d'obtenir des résultats d'une qualité bien supérieure à ceux obtenus avec la fonction `fminsearch`⁹. La méthodologie est la suivante : Soit une fonction $f(z)$ donnée par son développement en série de puissances valable au voisinage de l'origine :

$$f(z) = c_0 + c_1z + c_2z^2 + \dots \quad (2.58)$$

Il s'agit alors de trouver un ensemble de fractions rationnelles dépendantes de z qui approximent valablement $f(z)$ au voisinage de l'origine.

Pour ce faire, on note $[L/M]$ l'approximant suivant :

$$[L/M] = \frac{a_0 + a_1z + \dots + a_Lz^L}{b_0 + b_1z + \dots + b_Mz^M}. \quad (2.59)$$

Les coefficients a_i et b_j sont tels que $a_L \neq 0$ et $b_M \neq 0$ et tels que le développement en série de Taylor de $[L/M]$ coïncide avec celui de $f(z)$ aussi loin que possible. Ainsi, un approximant de Padé est un approximant $[L/M]$ tel que

$$[L/M] - f(z) = \mathcal{O}(z^{L+M+1}). \quad (2.60)$$

Pour extraire les coefficients a_i et b_j , on remplace $f(z)$ par son développement et on inverse la relation précédente pour écrire

$$(a_0 + a_1z + \dots + a_Lz^L) - (c_0 + c_1z + \dots + c_{L+M}z^{L+M})(b_0 + b_1z + \dots + b_Mz^M) = \mathcal{O}(z^{L+M+1}). \quad (2.61)$$

Cette relation devant être valable pour tout z , on en déduit les b_j en annulant les coefficients de z^{L+1}, \dots, z^{L+M} et les a_i en annulant ensuite les coefficients de z^0, z^1, \dots, z^L . On peut alors reformuler l'écriture de l'approximant $[L/M]$ en remplaçant les a_i et les

8. L'exposant "exp" permet de se souvenir que nous travaillons ici avec des quantités issues de l'expérience.

9. Je remercie ici Mathias Perrin qui nous a suggéré d'utiliser cette méthode.

b_j par leurs expressions. Bien entendu, plus on itère pour des L et M grands et plus l'approximant sera proche de la fonction $f(z)$.

Dans notre cas, la fonction $f(z)$ est la fonction de transmission théorique à laquelle on soustrait la fonction de transmission expérimentale. Vu que la fonction de transmission est une fonction rationnelle pour l'indice de réfraction complexe, on peut se servir de la méthode de l'approximant de Padé pour extraire la partie réelle et imaginaire de celui-ci. La seule amélioration à effectuer par rapport à ce qui a été décrit ici consiste à itérer sur toutes les fréquences vu que l'indice de réfraction complexe dépend de celle-ci.

Il nous faut également des estimations des indices de réfraction et d'extinction qui serviront comme paramètres initiaux [47] pour les procédures d'extraction numériques. Pour cela, nous supposons que les effets d'absorption sont faibles relativement aux effets de propagation, $n(\omega) \gg \kappa(\omega)$. Dans ce cas, le préfacteur lié aux coefficients de transmission de Fresnel dans (2.50) peut être considéré comme réel, et on obtient :

$$T_s(\omega) \approx \frac{4n}{(1+n^2)} \exp\left(-\frac{\omega\kappa L}{c}\right) \exp\left[-i\frac{(n-1)\omega L}{c}\right]. \quad (2.62)$$

La phase spectrale ne dépend dès lors que de la partie réelle de l'indice $\tilde{n}(\omega)$, ce qui nous permet d'obtenir un indice de réfraction initial :

$$n_i(\omega) = -\arg[T_s(\omega)] \frac{c}{\omega L} + 1. \quad (2.63)$$

Le coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$, quant à lui, est déterminé en injectant (2.63) dans (2.62) :

$$\kappa_i(\omega) = -\frac{c}{\omega L} \left\{ \ln |T_s(\omega)| - \ln \left[\frac{4n}{(1+n^2)} \right] \right\}. \quad (2.64)$$

Même si dans ces relations $\omega = 2\pi\nu$ est supposé quelconque, en pratique on se place à la fréquence où on a le maximum d'absorption.

Ces expressions peuvent être utilisées lorsqu'on extrait l'indice de réfraction complexe du substrat. Néanmoins, en remplaçant $T_s(\omega)$ par $T_f(\omega)$ et L par ℓ , ces formules s'appliquent également dans le cas où on extrait l'indice du film.

2.3.3 Extraction de la conductivité

Après avoir extrait l'indice de réfraction complexe du film par la méthode explicitée ci-dessus, il est ensuite nécessaire d'en déduire la permittivité et la conductivité de ce même film à l'aide de (2.19) et (2.23).

De là, il est possible d'obtenir des informations cruciales sur la dynamique des porteurs présents dans le film en se servant des modèles de conductivité décrits à la section précédente.

En effet, les modèles de Drude, de Drude-Smith ou de Dyre permettent tous d'obtenir des informations sur la densité de porteurs, leurs mobilités, le taux de collision (ou de recombinaison), la conductivité dc, etc. Pour cela, le principe est le suivant : D'abord, les expressions pour la conductivité $\tilde{\sigma} = \sigma_R + i\sigma_I$ des différents modèles sont développées en séparant la partie réelle de la partie imaginaire. Ensuite, la même technique est appliquée pour les données de conductivité obtenues à partir des données expérimentales $\tilde{\sigma}^{\text{exp}} = \sigma_R^{\text{exp}} + i\sigma_I^{\text{exp}}$ puis on minimise les écarts

$$\delta\tilde{\sigma} = \frac{1}{2}(\sigma_R^{\text{exp}} - \sigma_R)^2 + \frac{1}{2}(\sigma_I^{\text{exp}} - \sigma_I)^2. \quad (2.65)$$

Minimiser cette quantité permet d'en déduire les paramètres inconnus des modèles. Par exemple, dans le cas du modèle de Drude, les quantités inconnues sont la fréquence plasma ω_p et le taux de collisions γ . Il y a donc deux inconnues à obtenir mais le plus important est de résoudre les équations pour la partie réelle et pour la partie imaginaire de façon simultanée. Effectivement, il arrive régulièrement qu'une valeur de ω_p ou de γ permette un ajustement fidèle de la courbe expérimentale de, par exemple, la partie réelle de $\tilde{\sigma}^{\text{exp}}$ mais que, par contre, elle induise une erreur importante sur la partie imaginaire.

Bien entendu, plus il y a d'inconnues et plus l'ajustement sera compliqué à effectuer. Aussi, cela peut donner des valeurs erronées pour certaines quantités. De ce point de vue, pour appliquer le modèle de Dyre qui comporte six inconnues, à savoir ω_p , γ , N_t , d , τ_t et f , il est impératif d'avoir une idée des valeurs de ces paramètres pour pouvoir les contraindre et ainsi en minimiser l'incertitude. Ce modèle est donc très riche puisqu'il permet d'en savoir beaucoup plus sur la physique des porteurs dans le matériau étudié mais, en contrepartie, il est difficile à appliquer.

2.4 Propagation d'ondes électromagnétiques et extraction de la photoconductivité en régime transitoire

2.4.1 Principe de l'expérience

D'après [46], en contraste avec la THz-TDS, qui sonde le transport des porteurs à l'équilibre, la spectroscopie pompe optique-sonde THz ou OPTP est une technique résolue en temps qui peut donc être utilisée pour sonder la dynamique des porteurs hors équilibre. Pour cette raison, la spectroscopie OPTP est aussi connue sous le nom de spectroscopie THz résolue en temps¹⁰. La spectroscopie OPTP mesure le changement photoinduit de la conductivité $\Delta\sigma(\omega)$ résultant de la photoexcitation des porteurs.

La spectroscopie OPTP est une extension de la spectroscopie THz-TDS. En spectroscopie OPTP, une impulsion pompe dans le domaine optique avec une énergie au-dessus de la bande interdite des échantillons est utilisée pour les photoexciter avant l'arrivée de l'impulsion THz. La photoexcitation des porteurs augmente la conductivité des échantillons (ou plutôt leur photoconductivité), et ainsi réduit la transmission de l'impulsion THz.

Avec photoexcitation, l'impulsion THz transmise est donnée par $E^{ON}(t)$ (t est le délai pour l'échantillonnage du champ THz par effet électro-optique). Sans photoexcitation, l'impulsion THz transmise est donnée par $E^{OFF}(t)$. La différence des champs électriques transmis $\Delta E(t)$ est définie par convention comme :

$$\Delta E(t) = E^{ON}(t) - E^{OFF}(t). \quad (2.66)$$

Le changement en transmission $\Delta T/T$ dû à la photoexcitation peut être calculé par transformation de Fourier des traces mesurées et en prenant ensuite le rapport suivant :

$$\frac{\Delta T(\omega)}{T(\omega)} = \frac{\Delta E(\omega)}{E(\omega)} = \frac{E^{ON}(\omega) - E^{OFF}(\omega)}{E^{OFF}(\omega)}. \quad (2.67)$$

Le changement en transmission $\Delta T/T$ est directement relié au changement photoinduit de la conductivité de l'échantillon $\Delta\sigma(\omega)$. Comme présenté sur la figure 2.7, le délai

10. TRIS pour *Time-Resolved THz Spectroscopy*

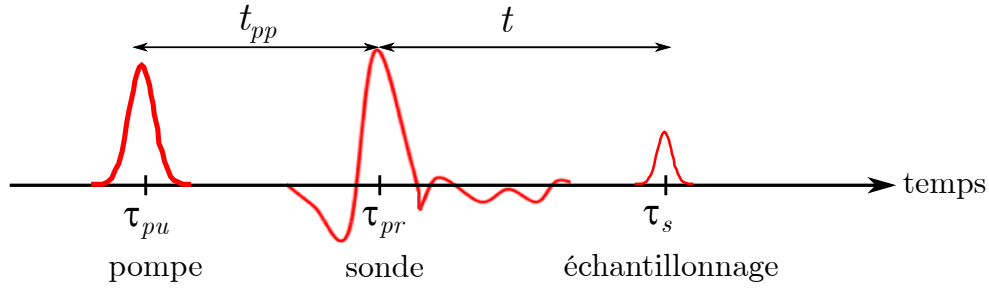


FIGURE 2.7 – Figure représentant les différents délais. τ_{pu} est l’instant d’arrivée de l’impulsion pompe optique, τ_{pr} celui de l’impulsion sonde THz et τ_s celui de l’impulsion d’échantillonnage. On remarque donc que $u = t + t_{pp}$ est le délai entre l’impulsion pompe et l’impulsion d’échantillonnage de la sonde THz.

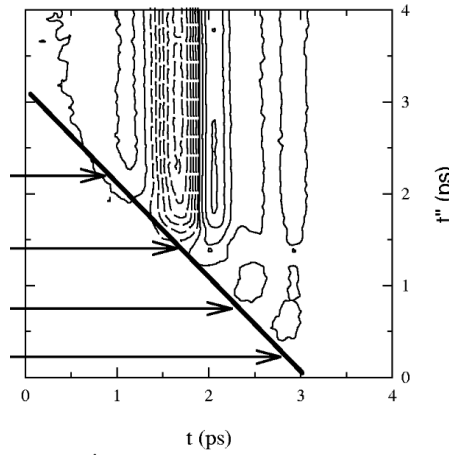


FIGURE 2.8 – Graphe 2D présentant le changement de champ THz en fixant le délai pompe-sonde sans projection orthogonale. Les lignes pleines correspondent aux valeurs positives de $\Delta E(t, t_{pp})$ ($-t_{pp}$ est noté t'' sur la figure) alors que les lignes en pointillés correspondent aux valeurs négatives de $\Delta E(t, t_{pp})$. Tiré de [49].

temporel entre l’impulsion pompe et l’impulsion sonde THz est noté t_{pp} . En faisant varier t_{pp} , il est possible de savoir de quelle façon $\Delta\sigma(\omega)$ varie avec le temps suite à la photoexcitation.

2.4.2 Délai pompe-sonde

Bien choisir les deux délais

Dans la section précédente, il a été mentionné que le délai pompe-sonde t_{pp} est une quantité importante dans ce genre d’expérience. Par exemple, on comprend bien qu’on aura un ΔE non nul seulement si l’impulsion pompe arrive avant l’impulsion THz. Dans le cas contraire, si l’impulsion THz arrive avant l’impulsion pompe, aucun photoporteur n’est généré lorsque l’impulsion THz arrive et donc, on se ramène à une expérience de spectroscopie THz dans le domaine temporel. Ainsi, la trace temporelle de ΔE dépendra également de façon paramétrique de t_{pp} . On aura alors accès à une carte 2D qui représentera la quantité $\Delta E(t, t_{pp})$ pour chaque délai t et t_{pp} .

Néanmoins, en pratique, ce n’est pas aussi simple. En effet d’après [49], la figure 2.8 représente une carte 2D de $\Delta E(t, t_{pp})$ pour un échantillon d’AsGa. La ligne tracée à 45° de l’axe t_{pp} indique un axe $u = t + t_{pp}$ constant. Toute information qui se trouve en dessous

et à gauche de cet axe correspond à une impulsion THz arrivant avant l'impulsion optique tandis que tout ce qui se trouve au-dessus et à droite de cet axe correspond à une impulsion THz arrivant après l'impulsion optique. Ainsi, une grande partie de la prise de données n'est pas utile pour le traitement de celles-ci puisqu'on a des zéros partout en-dessous et à gauche de l'axe u .

Pour corriger ce problème, deux techniques peuvent être employées.

Sans projection orthogonale

Dans le cas où on n'enlève pas les zéros en dessous et à gauche de l'axe u , une méthode décrite par [21] peut être employée dans le domaine fréquentiel. En effet, la prise de données telle que montrée sur la carte 2D de la figure 2.8 permet d'effectuer facilement une transformation de Fourier 2D.

Dans cet article, auquel nous renvoyons le lecteur qui souhaite en savoir plus, Němec *et al.* ont donc développé une technique générale pour traiter les expériences de spectroscopie OPTP dans le domaine fréquentiel. Cette méthode est à rapprocher de celle utilisée pour les expériences de THz-TDS mais en ajoutant l'impulsion pompe ce qui complique grandement le traitement. Plus précisément, si on note ω et ω_{pp} les pulsations associées aux délais t et t_{pp} , ils ont montré qu'il est possible de traiter analytiquement une expérience de spectroscopie OPTP dans l'espace de Fourier 2D en résolvant les équations de Maxwell.

Dans ce cas, $\Delta\tilde{E}(\omega, \omega_{pp})$, qui correspond à la transformation de Fourier 2D de $\Delta E(t, t_{pp})$, peut être écrit comme le produit du champ THz incident $\tilde{E}_{inc}(\omega)$, du changement de susceptibilité $\Delta\tilde{\chi}(\omega, \omega_{pp})$ (ou conductivité $\Delta\tilde{\sigma}(\omega, \omega_{pp})$) de l'échantillon photoexcité, et d'une fonction de transfert $\Xi(\omega, \omega_{pp})$ qui dépend seulement des propriétés de l'échantillon, avec

$$\Delta\tilde{E}(\omega, \omega_{pp}) = \Xi(\omega, \omega - \omega_{pp})\tilde{E}_{inc}(\omega)\Delta\tilde{\chi}(\omega, \omega_{pp}). \quad (2.68)$$

Pour rappel, le changement de susceptibilité $\Delta\tilde{\chi}(\omega, \omega_{pp})$ est relié au changement de conductivité $\Delta\tilde{\sigma}(\omega, \omega_{pp})$ par la relation

$$\Delta\tilde{\chi}(\omega, \omega_{pp}) = \frac{i}{\omega\epsilon_0}\Delta\tilde{\sigma}(\omega, \omega_{pp}) \quad (2.69)$$

Ainsi, l'analyse d'une expérience de spectroscopie OPTP est intrinsèquement liée à la construction de la fonction de transfert Ξ pour un échantillon donné. Dans l'article [50], Němec *et al.* ont dérivé une formule générale pour Ξ dans le cas d'une seule couche homogène et ont décrit de quelle façon il est possible d'extraire la susceptibilité transitoire des données expérimentales. Également dans [50], ils ont traité plusieurs géométries d'échantillons différentes en donnant à chaque fois la fonction de transfert associée.

Avec projection orthogonale

Méthodologie Enlever les zéros en dessous et à gauche de l'axe u signifie juste de collecter les données en déplaçant de manière synchrone le retard de l'impulsion pompe et t , ce qui est numériquement équivalent à projeter l'ensemble de données 2D le long de l'axe u . Dans ce cas, on obtient, non plus une carte en fonction de t et t_{pp} mais en fonction de t et $u = t + t_{pp}$ comme présenté sur la figure 2.9. La conductivité transitoire est donc maintenant décrite par $\Delta\sigma(t, u)$. Vu que u est constant, $\Delta\sigma$ ne dépend que paramétriquement du délai pompe-échantillonnage et permet donc de représenter correctement les propriétés optiques d'un échantillon photoexcité pour chaque retard de l'impulsion pompe.

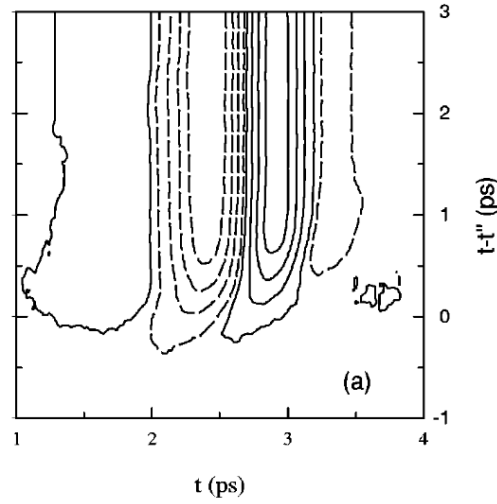


FIGURE 2.9 – Graphe 2D présentant le changement de champ THz en fixant le délai pompe-impulsion d'échantillonnage avec projection orthogonale. Les lignes pleines correspondent aux valeurs positives de $\Delta E(t, t + t_{pp})$ (t_{pp} est noté $-t''$ sur la figure) alors que les lignes en pointillés correspondent aux valeurs négatives de $\Delta E(t, t + t_{pp})$. Tirée de [49].

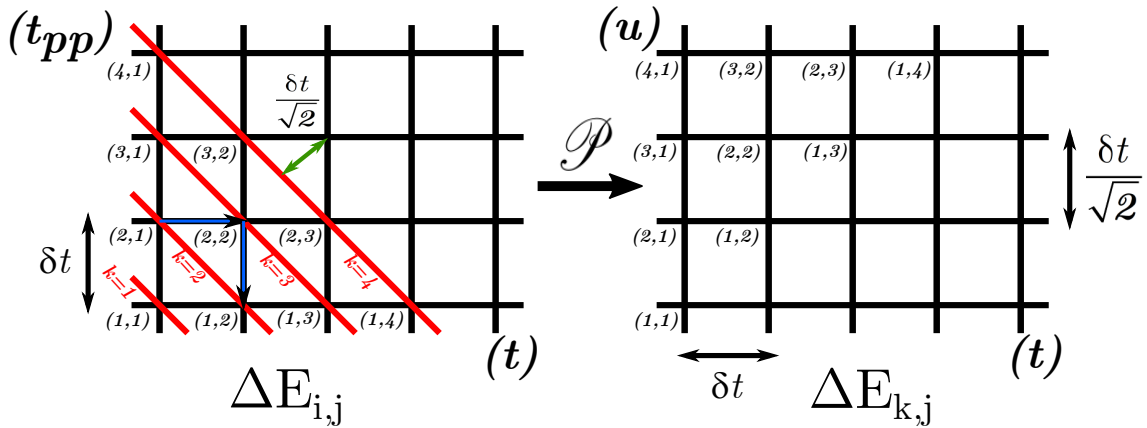


FIGURE 2.10 – Schémas représentant la projection numérique des données dans le cas où ΔE est écrit en fonction de u et t . À gauche, les données avant projection en fonction de t_{pp} et t . Les flèches bleues représentent comment les données doivent être organisées. À droite, les données réparties après projection en fonction de u et t .

Pour effectuer cette projection numérique, on s'appuie sur la figure 2.10. La figure de gauche de 2.10 représente la grille des points que l'on veut projeter et la figure de droite représente les mêmes points mais après avoir effectué la projection. \mathcal{P} désigne la projection. Elle suppose que le pas de temps est le même pour t_{pp} et t , ce qui est le cas dans nos expériences.

Plus précisément, la figure de gauche représente le changement de champ électrique THz en fonction de t_{pp} et de t alors que la figure de droite représente le changement de champ électrique THz mais en fonction de u et de t . On repère par un indice i le délai t_{pp} et par un indice j le délai t . Ainsi, dans le cas où le pas de temps est le même pour t_{pp} et t , et vaut δt , alors

$$t_{pp} = (i - 1)\delta t, \quad (2.70)$$

$$t = (j - 1)\delta t. \quad (2.71)$$

Donc, vu que $u = t + t_{pp}$ on trouve

$$u = (i + j - 2)\delta t. \quad (2.72)$$

Or, sur la figure de gauche, si on repère le délai u par l'indice k et toujours en sachant que le pas de temps est le même pour t_{pp} et t , on voit que le délai u s'écrit aussi en fonction de l'indice k uniquement

$$u = (k - 1)\frac{\delta t}{\sqrt{2}}. \quad (2.73)$$

Après projection, le pas de temps pour le délai u est de $\delta t/\sqrt{2}$ alors que celui pour t est δt . Donc pour effectuer la projection, il suffit d'écrire k en fonction de i et de j en modifiant le pas de temps. Pour cela, on égalise (2.72) et (2.73) ce qui donne $k = i + j - 1$, soit pour le changement de champ électrique

$$\Delta E_{k,j} = \Delta E_{i+j-1,j}. \quad (2.74)$$

Pour la projection inverse, en appliquant la même méthode et avec les mêmes notations pour les différents indices, on obtient la règle $\Delta E_{i,j} = \Delta E_{k-j+2,j}$.

Pour illustrer cette technique sur un exemple concret, on a effectué des expériences de spectroscopie OPTP sur un échantillon d'AsGa d'épaisseur $450 \mu\text{m}$ où l'impulsion femtoseconde était centrée à 800 nm . Les résultats sont présentés sur la figure 2.11. Les données brutes sont affichées sur la figure de gauche en fonction de t et t_{pp} . Ensuite, on a effectué la projection orthogonale pour obtenir la figure du milieu qui représente le changement de champ THz en fonction de t et u . Pour ce graphe, on remarque bien que les points sont le long de l'axe u . Enfin, la projection inverse est appliquée pour obtenir la figure de droite. Elle est identique à la figure de gauche.

Méthode utilisée dans cette thèse Au cours de cette thèse nous avons préféré utiliser cette technique à celle présentée précédemment et basée sur l'analyse fréquentielle pour les raisons suivantes : d'une part, la formule (2.68) pour la conductivité transitoire doit tenir compte de la fonction de transfert Ξ qui n'est pas simple à écrire en pratique et, d'autre part, le traitement des données en aval de l'acquisition est vraiment conséquent puisque tout se fait dans le domaine fréquentiel. Il est nécessaire d'avoir le champ THz avec pompe et sans pompe ayant traversé le substrat seul, puis l'échantillon déposé sur le substrat. Enfin, il y a également besoin de prendre en compte la fonction réponse du

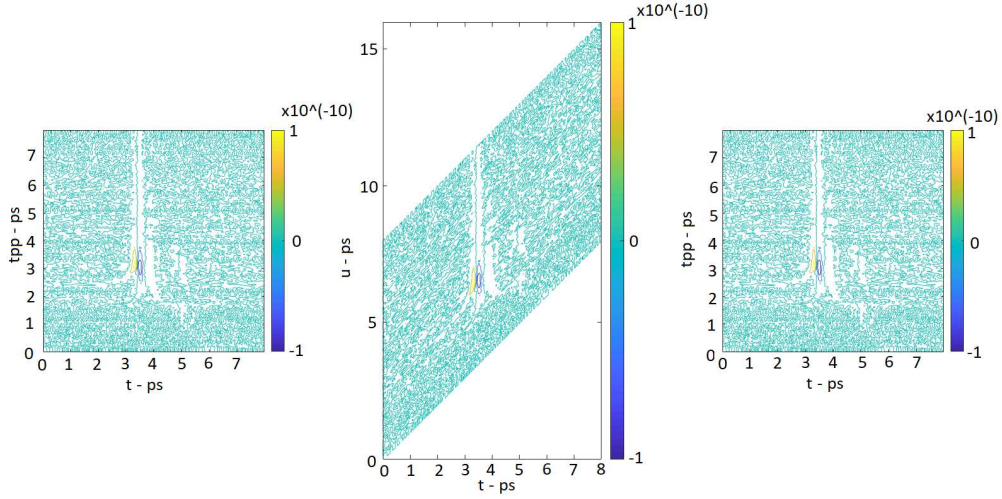


FIGURE 2.11 – Graphe 2D présentant le changement de champ THz d’un échantillon d’AsGa avant projection (figure de gauche), après projection (figure du milieu) et après la projection inverse (figure de droite).

détecteur, mais aussi de mesurer l’impulsion sonde avec le détecteur en lieu et place de l’échantillon pour correctement écrire $\tilde{E}_{inc}(\omega)$. Nous renvoyons le lecteur à l’article [24] de Nĕmec *et al.* qui présente bien tout le travail à effectuer en amont pour avoir toutes les quantités nécessaires à l’obtention de $\Delta\tilde{\sigma}(\omega, \omega_{pp})$. Néanmoins, les avantages de cette technique sont certains. En effet, toute la propagation des faisceaux dans l’échantillon est prise en compte dans la fonction Ξ et un travail effectué dans le domaine fréquentiel sera toujours plus rigoureux que dans un domaine mixte (ω, u) .

À l’inverse, la méthode développée dans l’article [49] est plus simple à mettre en œuvre. Il suffit juste de projeter numériquement les données sur l’axe u même si pour notre montage expérimental on a effectué cette projection durant l’acquisition des données d’une manière qui sera présentée au chapitre suivant. Ensuite, la formule pour obtenir $\Delta\sigma(\omega, u)$ est plus simple que dans le cas du travail de Nĕmec *et al.* comme il sera présenté par la suite. On donnera également les avantages et les inconvénients à travailler avec cette technique.

Étude dans le domaine temporel Plus précisément, la réponse linéaire d’un milieu à un champ électrique dépendant du temps est déterminée par une fonction réponse $\sigma_0(\tau_s)$ (les différents instants sont définis sur la figure 2.7) qui donne la contribution de la densité de courant qui traverse le milieu au temps τ_s résultante d’un champ électrique au temps précédent τ_{pr} . Si le système est à l’équilibre, on a :

$$j(\tau_s) \propto \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\tau_s} E_{THz}(\tau_{pr}) \sigma_0(\tau_s - \tau_{pr}) d\tau_{pr}, \quad (2.75)$$

où on suppose que $\sigma_0(\tau_s - \tau_{pr}) = 0$ pour $\tau_s - \tau_{pr} \leq 0$ (principe de causalité).

Dans ce cas, on est en l’absence de photoexcitation donc en spectroscopie THz-TDS. Mathématiquement, l’intégrale (2.75) est un produit de convolution entre le champ électrique THz et la fonction réponse. Ainsi, en passant dans l’espace de Fourier, on trouve directement :

$$\tilde{j}(\omega) = \tilde{\sigma}(\omega) \tilde{E}_{THz}(\omega). \quad (2.76)$$

Maintenant, si le système n’est plus à l’équilibre, mais évolue plutôt comme une fonction du temps par rapport à l’excitation de l’échantillon par l’impulsion pompe à l’instant

τ_{pu} , la fonction réponse peut encore être reliée à la polarisation au temps τ_s pour un champ électrique appliqué aux temps précédents τ_{pr} . Alors, (2.75) devient

$$P(\tau_{pu}, \tau_s) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\tau_s} E_{THz}(\tau_{pr}) \sigma(\tau_s - \tau_{pu}, \tau_s - \tau_{pr}) d\tau_{pr}. \quad (2.77)$$

Dans cette expression, $E_{THz}(\tau_{pr})$ se réfère à l'impulsion THz qui sert de sonde mais pas à l'impulsion optique femtoseconde qui sert de pompe et dont l'influence est incluse dans la dépendance en τ_{pu} de la fonction réponse. Dans l'hypothèse où la perturbation induite par l'impulsion pompe est faible, nous pouvons traiter le problème en développant la fonction réponse de la manière suivante

$$\sigma(\tau_s - \tau_{pu}, \tau_s - \tau_{pr}) = \sigma_0(\tau_s - \tau_{pr}) + \Delta\sigma(\tau_s - \tau_{pu}, \tau_s - \tau_{pr}), \quad (2.78)$$

où $\sigma_0(\tau_s - \tau_{pr})$ est la fonction réponse en l'absence de photoexcitation et où $\Delta\sigma$ s'annule pour $\tau_s < \tau_{pu}$. Ainsi, le changement de densité de courant dépendra également de τ_{pu} de la façon suivante :

$$\Delta j(\tau_{pu}, \tau_s) \propto - \int_{-\infty}^{\tau_s} E_{THz}(\tau_{pr}) \Delta\sigma(\tau_s - \tau_{pu}, \tau_s - \tau_{pr}) d\tau_{pr}. \quad (2.79)$$

Le soucis ici est que l'intégrale de (2.79) n'est pas un produit de convolution. En d'autres termes, le fait que la fin de l'impulsion THz puisse avoir une réponse différente du début de l'impulsion complique l'analyse.

La résolution de ce problème se fait en fixant la valeur de $u = \tau_s - \tau_{pu}$. Dans ce cas, il vient

$$\Delta j(\tau_s - u, \tau_s) \propto - \int_{-\infty}^{\tau_s} E_{THz}(\tau_{pr}) \Delta\sigma(u, \tau_s - \tau_{pr}) d\tau_{pr}. \quad (2.80)$$

Mais vu que u est maintenu constant, $\Delta j(\tau_s - u, \tau_s)$ peut être déconvolué à partir de $E_{THz}(\tau_s)$ pour obtenir $\Delta\sigma(u, \tau_s - \tau_{pr})$.

Ainsi, dans l'espace de Fourier, il vient

$$\Delta\tilde{j}(u, \omega) = \Delta\tilde{\sigma}(u, \omega) \tilde{E}(\omega). \quad (2.81)$$

2.4.3 Transmission différentielle

La spectroscopie OPTP mesure le changement de transmission $\Delta T/T$ au travers de l'échantillon qui est directement relié à la photoconductivité $\Delta\sigma(\omega)$ des échantillons. Le calcul de $\Delta\sigma(\omega)$ requiert de considérer la géométrie de l'échantillon, la profondeur de pénétration de la pompe optique, et la propagation de l'impulsion THz à travers l'échantillon avec et sans photoexcitation.

Pour expliquer comment $\Delta\sigma(\omega)$ peut être calculée à partir de $\Delta T/T$, nous considérons la même géométrie d'échantillon que pour la spectroscopie THz-TDS montrée à la figure 2.6. Nous supposons que le substrat ne présente aucune réponse à la photoexcitation induite par la pompe optique et que le film mince est uniformément photoexcité. Dans ce cas, en considérant la propagation d'une onde à travers l'échantillon, nous obtenons une expression théorique pour $\Delta T/T$ [46] :

$$\frac{\Delta T(\omega)}{T(\omega)} = \frac{(\tilde{n}_a + \tilde{n}_f^*)(\tilde{n}_f^* + \tilde{n}_s)}{(\tilde{n}_a + \tilde{n}_f)(\tilde{n}_f + \tilde{n}_s)} \exp \left[\frac{i\omega\ell}{c} (\tilde{n}_f^* - \tilde{n}_f) \right] \frac{FP_{afs}^* FP_{f sa}^*}{FP_{afs} FP_{f sa}} - 1, \quad (2.82)$$

où toutes les quantités ont déjà été définies à la section précédente lors du traitement de la spectroscopie THz-TDS, et où l'astérisque est utilisée pour préciser que les quantités sont prises lorsque l'échantillon est photoexcité. Puisque nous pouvons extraire les indices du substrat et du film non photoexcités à partir de la spectroscopie THz-TDS, les seules inconnues de cette expression sont la partie réelle et la partie imaginaire de \tilde{n}_f^* . En pratique, le programme développé précédemment, basé sur la méthode de l'approximant de Padé [48], permet d'obtenir correctement ces deux quantités en le modifiant peu.

Souvent, le film est très fin ($\ell \ll \lambda_{THz}, P \rightarrow \infty$) dans l'expression des coefficients Fabry-Pérot (2.53) et le substrat est très épais ($L > \lambda_{THz}, P = 0$). Dans ce cas, l'expression ci-dessus peut être simplifiée pour obtenir

$$\frac{\Delta T(\omega)}{T(\omega)} = \frac{i\omega\ell}{c} \frac{\tilde{n}_f^{*2} - \tilde{n}_f^2}{1 + \tilde{n}_s} \quad (2.83)$$

En réarrangeant les termes et en sachant que $\tilde{n}_f^{*2} - \tilde{n}_f^2 = \tilde{\epsilon}_f^* - \tilde{\epsilon}_f = \Delta\tilde{\chi}$, il vient, compte tenu de (2.69) :

$$\tilde{n}_f^{*2} - \tilde{n}_f^2 = \frac{i}{\omega\epsilon_0} \Delta\tilde{\sigma}, \quad (2.84)$$

d'où l'on tire que :

$$\Delta\tilde{\sigma}(\omega) = -\frac{\epsilon_0 c (1 + \tilde{n}_s)}{\ell} \frac{\Delta T(\omega)}{T(\omega)}. \quad (2.85)$$

On retrouve une expression similaire à (2.81). Elle est donc valable uniquement si on projette les données de $\Delta E(t_{pp}, t)$ sur l'axe u .

C'est la formule régulièrement utilisée pour obtenir la photoconductivité d'un film mince déposé sur un substrat épais lorsque la photoexcitation du film est uniforme. On voit, dans ce cas, que la photoconductivité est proportionnelle au changement en transmission.

2.4.4 Extraction et interprétation de la photoconductivité

Une fois que la photoconductivité $\Delta\tilde{\sigma}$ a été obtenue à partir de (2.85), il est nécessaire d'ajuster celle-ci avec un modèle de Drude, de Drude-Smith ou de Dyre. Dans tous les cas, on écrit la photoconductivité comme étant égale à

$$\Delta\tilde{\sigma}(\omega, u) = \tilde{\sigma}^*(\omega, u) - \tilde{\sigma}_{TDS}(\omega), \quad (2.86)$$

où $\tilde{\sigma}^*$ est la conductivité de l'échantillon photoexcité et $\tilde{\sigma}_{TDS}$ est la conductivité obtenue précédemment en spectroscopie THz-TDS.

Ainsi, par exemple, pour ajuster la photoconductivité par le modèle de Drude-Smith, on écrit la conductivité de l'échantillon photoexcité

$$\tilde{\sigma}^*(\omega, u) = \sigma_{dc}^*(u) \frac{\gamma^*(u)}{\gamma^*(u) - i\omega} \left(1 + c_1^*(u) \frac{\gamma^*(u)}{\gamma^*(u) - i\omega} \right) \quad (2.87)$$

où σ_{dc}^* , γ^* et c_1^* sont les paramètres du modèle de Drude-Smith pour l'échantillon photoexcité et qui dépendent du délai u , et on garde les paramètres du modèle que l'on a

obtenus lorsqu'on a ajusté la partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité en spectroscopie THz-TDS. On extrait alors les paramètres σ_{dc}^* , γ^* et c_1^* , puis on écrit

$$\Delta\sigma_{\text{dc}}(u) = \sigma_{\text{dc}}^*(u) - \sigma_{\text{dc}}^{\text{TDS}}, \quad (2.88)$$

$$\Delta\gamma(u) = \gamma^*(u) - \gamma^{\text{TDS}}, \quad (2.89)$$

$$\Delta c_1(u) = c_1^*(u) - c_1^{\text{TDS}}. \quad (2.90)$$

Pour effectuer l'ajustement de $\Delta\tilde{\sigma}(\omega, u)$, il va sans dire que l'ajustement de la conductivité en spectroscopie THz-TDS doit être précis puisqu'on se base sur les paramètres $\sigma_{\text{dc}}^{\text{TDS}}$, γ^{TDS} et c_1^{TDS} pour extraire σ_{dc}^* , γ^* et c_1^* . Aussi, comme dans le cas de la spectroscopie THz-TDS, on doit ajuster la partie réelle et la partie imaginaire du changement de conductivité simultanément. Pour cela, on applique la même méthode que celle à la section 2.3.3.

Le comportement de ces quantités en fonction du délai u permet d'obtenir des informations cruciales sur les mécanismes de transport dans les polymères conducteurs. En effet, par exemple σ_{dc}^* est proportionnelle à ω_p^{*2} la fréquence plasma qui est elle-même proportionnelle à la racine carrée de la densité de porteurs N^* par la relation ¹¹

$$\omega_p^* = \sqrt{\frac{e^2 N^*}{\epsilon_0 m^*}}. \quad (2.91)$$

Si on décompose N^* en ses deux contributions : N^{TDS} (densité de porteurs intrinsèques) et ΔN (densité de porteurs photoinduits), il vient :

$$\begin{aligned} \omega_p^* &= \sqrt{\frac{e^2(N^{\text{TDS}} + \Delta N)}{\epsilon_0 m^*}} \\ &= \sqrt{\frac{e^2 N^{\text{TDS}}}{\epsilon_0 m^*} \left(1 + \frac{\Delta N}{N^{\text{TDS}}}\right)} \\ &\approx \sqrt{\frac{e^2 N^{\text{TDS}}}{\epsilon_0 m^*} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta N}{N^{\text{TDS}}}\right)}, \end{aligned} \quad (2.92)$$

où on a effectué un développement limité au premier ordre sachant que $\Delta N/N^{\text{TDS}} \ll 1$. Le premier terme est la fréquence plasma obtenue en spectroscopie TDS-THz. Ainsi, le changement de fréquence plasma s'écrit

$$\Delta\omega_p = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e^2 N^{\text{TDS}}}{\epsilon_0 m^*}} \frac{\Delta N}{N^{\text{TDS}}} = \frac{1}{2} \omega_p \frac{\Delta N}{N^{\text{TDS}}}. \quad (2.93)$$

Ainsi, le changement de la fréquence plasma est proportionnel au changement de la densité de porteurs. Or, le changement de la densité de porteurs est proportionnel à l'intensité de l'impulsion pompe I_p donc si on trace ΔN en fonction de I_p on doit obtenir une droite tant qu'on ne sature pas l'absorption de la pompe. On étudiera ce cas au chapitre 4.

Pour le modèle de Drude ou le modèle de Dyre, le principe est le même. Il est tout de même important de préciser que pour le modèle de Dyre, le paramètre f qui représente

11. Ne pas confondre l'exposant \star associé à m^* qui désigne la masse "effective" et l'astérisque qui désigne une quantité photoexcitée.

la densité de grains et τ_t la durée pendant laquelle s'effectue le transfert de charges d'un grain à l'autre n'ont pas de raisons d'être modifiés lorsque l'échantillon est photoexcité. En effet, tel qu'on l'a vu au début de ce chapitre, et comme le verra plus précisément au chapitre prochain, un polymère conducteur est composé de zones conductrices entourées par des zones non-conductrices. La quantité f donne alors le rapport entre le volume de zones conductrices et le volume total qui est illuminé par l'impulsion pompe. Ainsi, ce rapport doit rester le même que l'échantillon soit photoexcité ou non. Ensuite, la densité de porteurs tunnel N_t doit changer mais la durée τ_t pendant laquelle s'effectue le transfert de charges doit rester la même.

Chapitre 3

Montages expérimentaux

Contents

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | Présentation des échantillons : PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK | 40 |
| 3.1.1 | Structures | 41 |
| 3.1.2 | Dépôts | 44 |
| 3.1.3 | Les substrats utilisés | 45 |
| 3.2 | Génération et détection d'impulsions THz intenses | 46 |
| 3.2.1 | Génération THz | 46 |
| 3.2.2 | Détection THz | 47 |
| 3.3 | Description détaillée des techniques utilisées au cours de la thèse | 48 |
| 3.3.1 | Génération par plasma | 48 |
| 3.3.2 | La source amplifiée Titane :Saphir de la plateforme COLA du LOMA | 51 |
| 3.3.3 | Détection électro-optique | 51 |
| 3.3.4 | Montage utilisé | 54 |
| 3.3.5 | Traitement des substrats | 55 |
| 3.4 | Expériences pompe optique-sonde optique | 58 |
| 3.4.1 | Description | 58 |
| 3.4.2 | Montage expérimental | 58 |
| 3.4.3 | Exemple du quartz | 59 |
| 3.5 | Expériences de pompe optique-sonde THz | 60 |
| 3.5.1 | Description | 60 |
| 3.5.2 | Montage expérimental | 61 |
| 3.5.3 | Configuration des lignes à retard | 61 |
| 3.5.4 | Programme LabView | 63 |

3.1 Présentation des échantillons : PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK

Au chapitre précédent, nous avons décrit comment on pouvait augmenter la conductivité électrique d'un polymère conducteur en utilisant le dopage chimique. Nous avons

aussi présenté les bandes polaronique et bipolaronique et nous avons terminé en discutant rapidement des mécanismes de transport dans ces matériaux. Ainsi, dans ce chapitre-ci, nous en arrivons aux structures des deux polymères conducteurs qui ont été utilisés au cours de cette thèse, à savoir le PEDOT/PSS et le PEDOT/PSTFSIK.

3.1.1 Structures

PEDOT/PSS

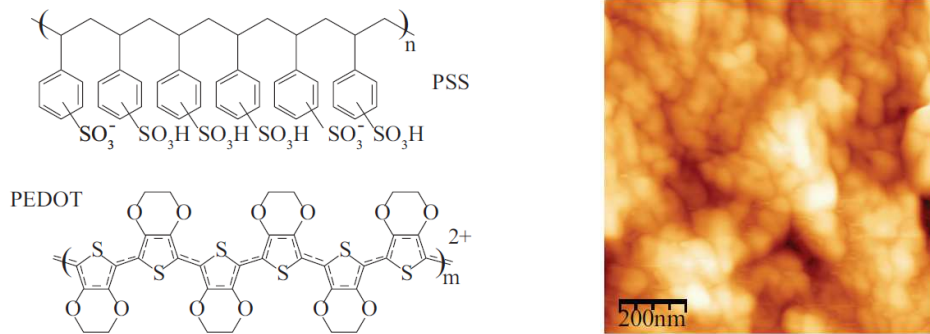


FIGURE 3.1 – Figure de gauche : Structure chimique du PEDOT et du PSS. Ce sont deux polymères conducteurs. C’est la charge négative des ions SO_3^- du PSS qui permet d’obtenir une conductivité correcte pour l’ensemble. Tirée de [51]. Figure de droite : Topographie de la surface du PEDOT/PSS révèle sa structure granulaire. Tirée de [52].

Le PEDOT/PSS est l’un des polymères conducteurs les plus utilisés. En effet, c’est un polymère conducteur intrinsèque qui possède une haute conductivité comparable à celle de certains métaux et semi-conducteurs. Il fait partie du groupe poly(éthylènedioxythiophène). Même s’il possède une haute conductivité, il est instable à l’air et n’est pas soluble dans la plupart des solvants communs, ce qui limite considérablement ses applications.

Le PEDOT/PSS est composé d’un polycation poly(3,4 - éthylènedioxythiophène) (PEDOT) conducteur et d’un polyanion poly(styrènesulfonate) (PSS) isolant. La structure chimique est montrée sur la figure 3.1 (figure de gauche). Le PEDOT est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite de 1,5 - 1,6 eV. C’est l’ajout des ions SO_3^- du PSS qui confère au PEDOT/PSS sa conductivité.

L’anion polystyrène sulfonite (PSS) a deux fonctions principales. D’abord, le PSS sert de contre-ions ce qui permet à l’ensemble d’être stable. Ensuite, du fait que le PEDOT seul est hydrophobe alors que le PSS est hydrophile, le PSS permet au PEDOT/PSS d’être stable dans l’eau. La taille des liaisons π du PEDOT a été mesurée à 0,68 nm. La taille de la structure complète dépend des contre-ions.

Il y a une différence considérable entre le PEDOT et le PEDOT/PSS. Le PEDOT lui-même est hautement conducteur. Sous des conditions très particulières, sa conductivité peut atteindre $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [53]. Néanmoins, la conductivité du PEDOT/PSS au complet est beaucoup plus basse et dépend fortement du rapport entre les nombres de molécules de PSS et de PEDOT. L’ajout de solvants, comme l’éthylène glycol (EG) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO), affectent la structure du polymère et les propriétés électriques du PEDOT.

Sa structure microscopique est présentée sur la figure 3.1 (figure de droite). On y observe des grains de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Dans l’article [54],

il est montré qu'il existe des grains de PEDOT entourés par des coquilles de PSS. C'est exactement le modèle RFEB développé dans le chapitre précédent.

Toujours dans le même l'article, une explication de l'effet du dopant chimique DMSO sur le PEDOT/PSS est proposée. Sur la figure de gauche de 3.2, on s'aperçoit que le rajout de dopants a pour effet de resserrer les liens entre les domaines de PEDOT et les coquilles de PSS en créant des ponts entre les deux structures ce qui augmente considérablement la conductivité de l'ensemble. Néanmoins, une trop grande quantité de dopants a pour effet de réduire la conductivité. L'hypothèse envisagée consiste à dire que le DMSO induit, en trop grande quantité, un écrantage de la charge négative du PSS ce qui diminue la conductivité.

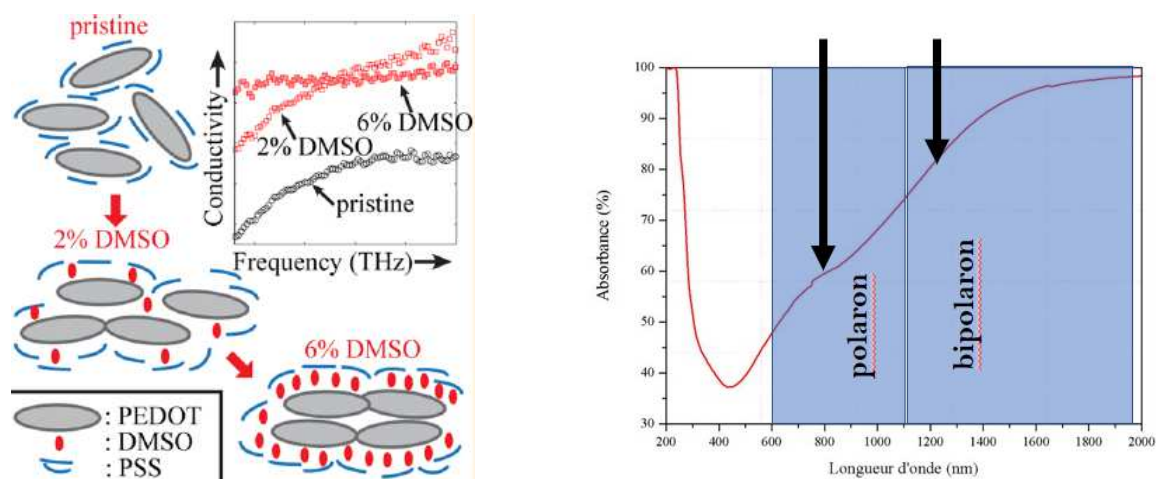


FIGURE 3.2 – Figure de gauche : Effet du dopant chimique DMSO sur le transport de charge dans le PEDOT/PSS. On y observe qu'une quantité correcte de DMSO permet de créer des "ponts" entre le PSS et le PEDOT ce qui augmente la conductivité, mais qu'une quantité trop importante écranterait totalement la charge négative du PSS ce qui au contraire diminue la conductivité. Tirée de [54]. Figure de droite : Évolution de l'absorbance du PEDOT/PSS en fonction de la longueur d'onde. On observe deux bandes d'absorption à 800 nm et 1200 nm (indiquées par les flèches). Elles correspondent aux bandes polaronique et bipolaronique des polymères conducteurs.

Finalement, comme montré sur la figure de droite de 3.2, à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu, on a effectué des mesures spectrophotométriques d'un film de PEDOT/PSS de 800 nm d'épaisseur entre 200 et 2000 nm, on observe deux bandes d'absorption aux alentours de 800 nm et à 1200 nm. Elles correspondent aux bandes polaronique et bipolaronique des polymères conducteurs.

Pour la thèse, le PEDOT/PSS est du PH 1000 et vient du groupe technologique Heraeus Ltd situé à Leverkusen en Allemagne. Le rapport de PEDOT par rapport au PSS est de 1 pour 2,5 par unité de masse. Nous nous sommes restreints à 5% de DMSO dans les expériences ce qui, normalement, permet d'augmenter la conductivité de manière correcte sans pour autant écranter complètement le PSS.

Pour se représenter la conductivité dans le PEDOT/PSS, des mesures par AFM conductrice ont été effectuées au LCPO et sont affichées sur la figure 3.3. Des encres de PEDOT ont été déposées sur des substrats conducteurs en ITO, une tension a ensuite été appliquée en passant par le substrat puis une pointe est venue sonder la surface. L'image que l'on obtient donne des tache sombres qui correspondent aux zones conductrices à la surface et les zones claires autour correspondent aux zones non conductrices. Ces mesures sont importantes parce qu'elles permettent d'obtenir une valeur pour la grandeur f du modèle de Dyre présenté au chapitre précédent et qui représente le pourcentage de zones conductrices. Pour le PEDOT/PSS, $f = 13 \%$.

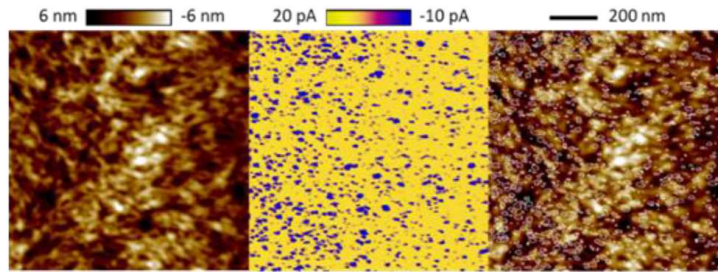


FIGURE 3.3 – Image de gauche : Mesure AFM de la surface du PEDOT/PSS. Image du milieu : Positions des zones conductrices déterminées à partir de la méthode décrite dans le texte. Image de droite : Positions des zones conductrices par rapport à l'échantillon de surface considérée sur la figure de gauche.

PEDOT/PSTFSIK

Les informations précédentes pour le PEDOT/PSS se retrouvent également pour le PEDOT/PSTFSIK. La différence venant essentiellement du fait que le PEDOT/PSTFSIK [55] est plus stable à l'air et devient soluble dans certains solvants communs. Celui-ci est aussi intéressant pour sa grande facilité à être imprimé et possède de bonnes performances en optoélectronique. Il a par ailleurs déjà été utilisé au LCPO comme électrode flexible dans des diodes électroluminescentes et des panneaux photovoltaïques.

Sa structure chimique est donnée sur la figure 3.4 (figure de gauche). Il est composé de PEDOT associé à un polyanion à base de polystyrène mais avec un groupe (trifluorométhylsulfonyl)imide (TSFI).

Sa structure est montrée sur la figure 3.4 (figure de droite). On y voit une structure similaire au PEDOT/PSS avec des grains liés entre eux par des liaisons. Le diamètre moyen d'un grain est de 140 nm.

Comme pour le PEDOT/PSS, le PEDOT/PSTFSIK exhibe des bandes d'absorption polaronique et bipolaronique à 800 nm et 1200 nm comme indiqué sur la figure 3.5.

Dans le prochain chapitre, nous étudierons en détails les propriétés électrique et optique de ces deux polymères conducteurs.

Seulement, il nous faut d'abord pouvoir les déposer sur des substrats convenables pour nos expériences, puis il faudra ensuite développer les montages expérimentaux qui permettront d'en déduire des propriétés intéressantes. C'est donc le but de ce chapitre.

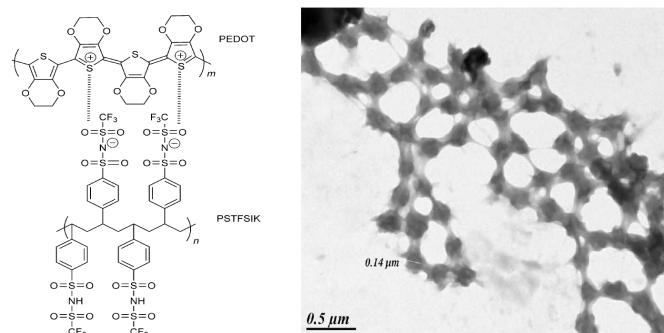


FIGURE 3.4 – Figure de gauche : Structure chimique du PEDOT/PSTFSIK. Figure de droite : Image TEM (Microscopie Électronique en Transmission) du PEDOT/PSTFSIK en solution aqueuse. On y observe des grains comme dans le cas du PEDOT/PSS liés entre eux par des filaments. Tirée de [55].

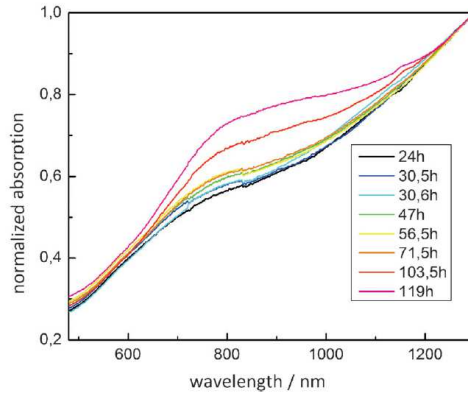


FIGURE 3.5 – Évolution de l’absorbance UV/Vis du PEDOT/PSTFSIK durant la polymérisation de l’EDOT. Tirée de [55].

3.1.2 Dépôts

Doctor Blade coating

La racle (ou Doctor Blade) est l’une des techniques principales pour la production de films minces sur de grandes surfaces. Elle a été développée dans les années 1940 en tant que procédé de formation de feuilles minces de matériaux piézoélectriques et de condensateurs [56]. Il s’agit d’une technique largement utilisée par la communauté.

Dans le procédé de raclage, une solution ou un gel est placé sur un substrat au dessous de la racle. Lorsqu’un mouvement relatif constant est établi entre la lame et le substrat, la suspension se répand sur le substrat pour former un film mince qui résulte en une couche de gel lors du séchage. Le racleur peut fonctionner à une vitesse pouvant atteindre plusieurs mètres par minute et il est alors possible de couvrir un substrat avec une très large gamme d’épaisseurs de film humide allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de microns.

La couche est formée par une racle qui est soit fixe lorsqu’elle est utilisée avec une surface de coulée mobile, soit par un cadre qui se déplace le long d’une surface de coulée fixe. Le principe est illustré à la figure 3.6 a). L’épaisseur de la couche est déterminée en ajustant l’espace entre la racle et le substrat, comme illustré à la figure 3.6 b).

L’utilisation de doubles lames de racle en série a également été décrite dans [57]. Ces lames permettent un contrôle très précis de l’épaisseur des couches finales.

Un modèle analytique de l’épaisseur du film en fonction des paramètres du processus a été proposé par Chan, Ko et Yan [58].

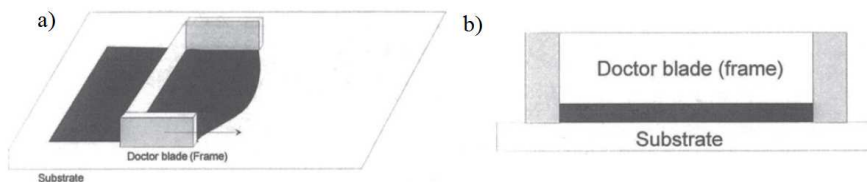


FIGURE 3.6 – a) Principe du raclage. b) Après le passage de la racle, on obtient un film plat et dont l’épaisseur peut être contrôlée avec précision suivant la hauteur de la racle.

Spin-Coating

Le revêtement par centrifugation (ou Spin Coating) est un processus simple permettant de déposer rapidement des revêtements minces sur des substrats relativement plats. Le principe est présenté sur la figure 3.7. Le substrat à recouvrir est maintenu par une fixation rotative (souvent en créant un vide pour serrer le substrat en place) et le gel est distribué sur la surface; l'effet de la force centrifuge provoque l'étalement de la solution et laisse un revêtement très uniforme du matériau choisi à la surface du substrat. Le procédé de revêtement par centrifugation a été étudié de manière approfondie dans le passé et nous en savons désormais beaucoup sur les facteurs qui contrôlent le dépôt du revêtement et sur l'épaisseur finale du dépôt obtenu [59–68].

Le revêtement par centrifugation est un procédé simple et fiable permettant de déposer des revêtements uniformes sur des substrats plats. Comme pour tous les processus chimiques, un soin particulier doit être apporté à la fabrication de produits de haute qualité. Pour le revêtement par centrifugation, cela signifie qu'il faut bien comprendre les caractéristiques d'évaporation et de séchage du solvant. De plus, certains détails du comportement de la solution en matière d'écoulement sont également importants.

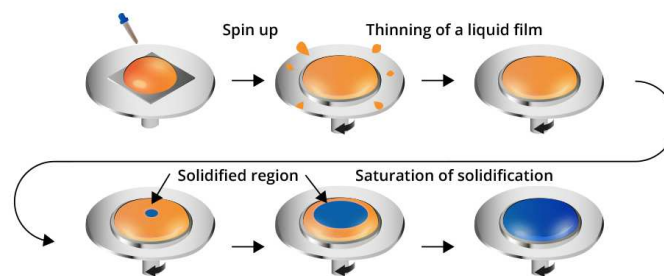


FIGURE 3.7 – Principe du revêtement par centrifugation.

3.1.3 Les substrats utilisés

Pour chaque expérience effectuée, nous avons étudié un échantillon constitué d'un film fin de polymère conducteur (PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK) déposé sur un substrat. Concernant ces substrats, nous en avons utilisé différents types plus ou moins épais. Ils sont présentés sur la figure 3.8

- Le PEHD (Polyéthylène Haute Densité) qui est un thermoplastique, ou polyester thermodurcissable. Les substrats utilisés avaient une épaisseur comprise entre 200 μm et 3 mm.
- Le quartz- α d'une épaisseur de 2 mm.
- Du PET (Polytéréphtalate d'éthylène) qui, par opposition avec les polyesters thermodurcissables, est un polymère de type polyester saturé. Les échantillons utilisés au cours de la thèse avaient une épaisseur comprise entre 100 μm et 300 μm .

Dans la suite, nous nous attarderons sur les propriétés de ces substrats. Nous ferons cela en développant les montages expérimentaux que nous avons été amenés à utiliser pour ce travail.

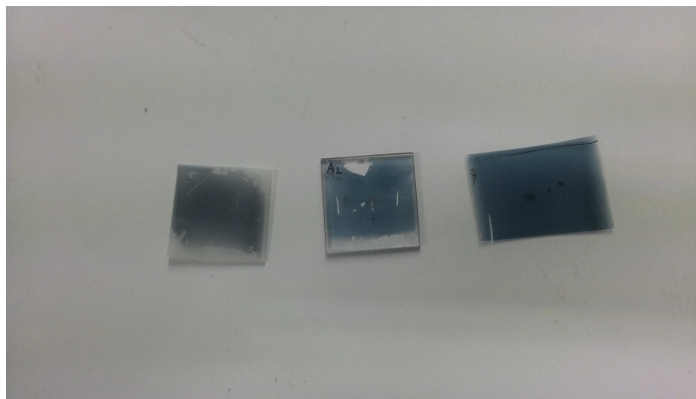


FIGURE 3.8 – Films de PEDOT/PSS de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur déposés sur les différents substrats. À gauche le substrat est du PEHD, au centre du quartz et, à droite, le film a été déposé sur du PET.

3.2 Génération et détection d'impulsions THz intenses

3.2.1 Génération THz

Le domaine THz est difficilement accessible à l'aide de sources classiques, tant au niveau de l'émission que de la détection. Pour pouvoir travailler dans cette gamme de fréquences, un certain nombre de techniques ont été développées, chacune présentant leurs avantages et inconvénients. Nous allons présenter succinctement celles qui sont le plus généralement employées.

Les sources de rayonnement THz sont multiples et sont habituellement séparées en deux catégories : celles qui produisent des rayonnements pulsés et celles qui produisent des rayonnements continus. Dans la suite nous ne développerons que des techniques de génération de rayonnements pulsés puisque c'est cette catégorie qui nous intéresse ici. Pour les sources de rayonnements continus, nous pouvons citer les diodes Gunn et Schottky, les lasers à cascade quantique, le mélange à deux ondes ou encore les lasers à électrons libres et rayonnement synchrotron.

Antennes photoconductrices

Les antennes photoconductrices (PCA, pour *Photo-Conductive Antenna*) ont été introduites par Auston [69]. Elles se basent sur la création d'un dipôle induit par l'apparition de charges transitoires accélérées dans un champ statique. Les charges sont des photoporteurs générés par un laser femtoseconde illuminant un substrat semi-conducteur, et le champ statique est imposé par des lignes métalliques gravées sur le substrat. Les semi-conducteurs employés pour la réalisation des antennes sont de natures diverses. On citera par exemple l'arséniure de gallium (GaAs) ou encore l'arséniure d'indium-gallium selon qu'on souhaite créer des photoporteurs dans le proche infrarouge (≈ 800 nm) ou aux longueurs d'ondes télécoms (≈ 1550 nm). Cette technique permet de générer des impulsions de puissance relativement faible et dont le spectre s'étend seulement jusqu'à 2 ou 3 THz [54]. Néanmoins, depuis maintenant quelques années elles peuvent aller jusqu'à 5 THz [70].

Redressement optiques dans les cristaux

Les phénomènes non-linéaires qui interviennent lorsqu'un laser femtoseconde interagit avec certains types de cristaux donnent lieu à ce que l'on appelle le redressement optique et qui est un processus non-linéaire d'ordre 2 [71]. Très succinctement, l'enveloppe des impulsions femtosecondes va servir de support à la génération d'impulsions à des fréquences plus basses. L'efficacité du processus diminue à mesure que l'on cherche à générer des fréquences de plus en plus basses, si bien que la génération d'impulsions THz est relativement peu efficace. Avec l'utilisation de lasers femtosecondes très intenses, il est possible d'obtenir des puissances nettement plus élevées que celles générées par antennes photoconductrices. Les cristaux non-linéaires utilisés sont généralement du tellure de zinc (ZnTe) ou du trifluorure de diéthylaminosulfure (DAST).

Génération par plasma

La dernière méthode de génération d'impulsions THz intenses que nous mentionnerons est basée sur la génération d'un plasma par l'interaction d'un champ intense et de son second harmonique dans l'air ambiant. Le cristal non-linéaire habituellement utilisé pour générer le second harmonique est le β -borate de baryum (BBO). Le mélange et la focalisation de deux ondes à ω et à 2ω génèrent un plasma, dont l'aspect est celui d'un filament blanc, à l'origine du rayonnement THz. On développera en détails cette technique plus bas puisque c'est celle-ci qu'on a utilisé dans cette thèse.

3.2.2 Détection THz

Tout comme l'émission, la détection des ondes THz requiert l'emploi de techniques différentes. Elles peuvent également être séparées en deux catégories : la détection cohérente et la détection incohérente. Nous nous concentrerons uniquement sur la détection cohérente. Celle-ci consiste à coupler les procédures d'émission et de détection des ondes THz en utilisant un seul laser femtoseconde. Elle permet, entre autres choses, de procéder à des mesures du champ électrique résolues temporellement tout en ayant d'excellents rapports signal sur bruit. Ces techniques sont donc bien adaptées à des mesures de spectroscopie.

Les techniques de détections incohérentes se caractérisent par l'utilisation de détecteurs quadratiques (sensibles à l'intensité du champ incident). Ils intègrent le signal et ne sont donc pas sensibles à la phase des champs incidents, mais sont en général plus simples à mettre en place que les techniques de détections cohérentes. On peut citer les bolomètres, les cellules de Golay ou les détecteurs pyroélectriques.

Antennes photoconductrices

On retrouve les antennes photoconductrices qui servent cette fois de détecteur. Le principe de fonctionnement est en quelque sorte inversé. La PCA est composée de deux lignes métalliques sur un substrat semi-conducteur. Lorsqu'une impulsion laser seule illumine le substrat, les photoporteurs se recombinent au bout d'un temps très court. Si l'impulsion laser arrive cette fois en même temps qu'un champ THz, ce dernier va mettre en mouvement les photoporteurs, créant ainsi un courant entre les lignes métalliques que l'on peut détecter. En modifiant le délai entre l'impulsion laser (qui sert de sonde) et l'impulsion THz (qui sert de pompe), on peut ainsi échantillonner temporellement ce dernier, à condition que le temps de vie des photoporteurs soit très court par rapport au temps de variation du champ THz.

Détection électro-optique

Quand on fait se propager un champ THz dans un cristal non-centrosymétrique présentant une structure cristalline de type zinc-blende $\bar{4}3m$ taillé selon le bon axe, il devient biréfringent : le champ induit une modification des indices de réfraction du cristal, proportionnelle à son amplitude et au seul coefficient indépendant non nul du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 du matériau. C'est l'effet Pockels. Cette biréfringence induite modifie l'état de polarisation d'un faisceau sonde envoyé simultanément à travers le cristal. Dans ce cas, le passage au travers d'une lame quart d'onde et d'un prisme de Wollaston permet d'obtenir pour le faisceau de sonde, un signal détecté par des photodiodes balancées, qui est proportionnel au champ THz si ce champ n'est pas trop intense. C'est cette méthode que nous avons utilisée dans nos expériences.

Détection cohérente dans l'air

La méthode ABCD (pour *Air-Biased Coherent Detection*) consiste à faire se focaliser entre deux électrodes polarisées une impulsion THz et un intense faisceau laser femtoseconde. L'interaction non-linéaire du champ THz et de l'impulsion femtoseconde au sein d'un plasma, induit par ce dernier, génère un champ de second harmonique dont l'intensité est proportionnelle à l'intensité du champ THz. C'est donc une technique de détection incohérente et il n'est pas possible d'obtenir l'information à la fois sur la phase et sur l'amplitude. Mais, si on introduit un nouveau champ dont la fréquence est peu éloignée de celle du signal de second harmonique, tous deux peuvent interférer entre eux. Ceci permet à la détection de devenir cohérente puisqu'alors mathématiquement, il y a apparition d'un terme qui est proportionnel au champ THz. La bande spectrale de détection de la technique ABCD peut atteindre plusieurs dizaines de THz (voire une centaine) pour des impulsions très courtes [72].

3.3 Description détaillée des techniques utilisées au cours de la thèse

3.3.1 Génération par plasma

Électrons dans un champ électrique oscillant

Quand un atome est ionisé par un champ laser intense, l'électron ionisé n'est pas libre mais est sous l'influence d'un champ électromagnétique oscillant. Si on reste en régime non-relativiste, l'électron va se mouvoir dans le champ électrique oscillant $E(t) = E_0 \sin(\omega_L t)$. Ainsi, sa vitesse et sa position à une dimension peuvent être obtenues comme suit :

$$\begin{aligned} F &= m_e a(t) = -eE(t) = -eE_0 \sin(\omega_L t) \\ \Rightarrow v(t) &= \frac{eE_0}{m_e \omega_L} \cos(\omega_L t) - v_0 \\ \Rightarrow x(t) &= \frac{eE_0}{m_e \omega_L^2} \sin(\omega_L t) - v_0 t + x_0. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Les constantes d'intégration v_0 et x_0 sont déterminées avec les conditions initiales. L'énergie cinétique moyenne $\bar{U} = m\langle v^2 \rangle / 2$ sur un cycle du champ électrique est donnée

par

$$\bar{U} = \frac{1}{T} \int_T \frac{m_e v(t)^2}{2} dt = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega_L^2} + \frac{m_e v_0^2}{2}; \quad (3.2)$$

où T est la période d'oscillation. Le premier terme,

$$U_p \equiv \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega_L^2}, \quad (3.3)$$

est connu comme étant l'énergie pondéromotrice et peut être plus aisément calculée à partir de la relation suivante :

$$U_p(\text{electron - volts}) = 9.33738 \times 10^{-14} I \lambda^2, \quad (3.4)$$

où I et λ sont en W/cm^2 et microns, respectivement.

Cette quantité est importante dans le sens où elle permet de déterminer le processus à l'origine de l'ionisation de l'atome.

Ionisation par effet tunnel

Un autre phénomène, induisant une ionisation des atomes, est l'ionisation par effet tunnel. Si la fréquence laser est basse (proche infrarouge), il est possible d'utiliser l'approximation quasi-statique introduite par Keldysh en 1965 [73]. Keldysh a utilisé la règle d'or de Fermi pour calculer la probabilité de transition d'un état fondamental à un état de Volkov. Un état de Volkov est une solution exacte de l'équation de Schrödinger pour un électron libre dans un champ électrique oscillant. Dans le cadre du modèle de Keldysh, un fort champ oscillant s'exerce sur l'atome. Cela déforme le puits de potentiel. La figure 3.9 explicite cette situation.

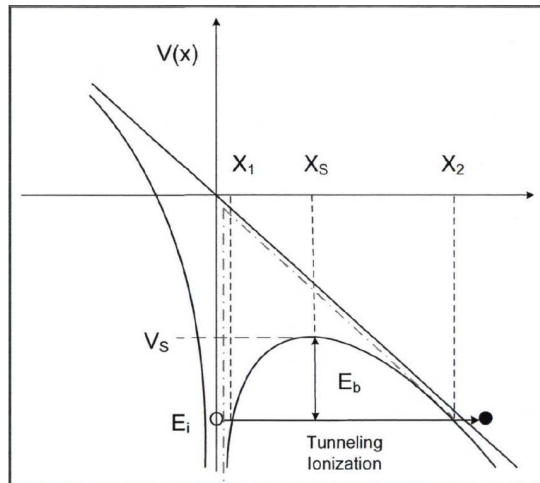


FIGURE 3.9 – Schéma d'un champ externe qui courbe le puits de potentiel de Coulomb. La ligne en dash-dot correspond à un potentiel de type delta de Dirac, qui est le plus simple potentiel se rapprochant du potentiel ionique et qui est celui qui est le plus adopté pour les modèles analytiques de l'ionisation par effet tunnel. Le cas le plus réaliste du potentiel de Coulomb perturbé par le champ est également présenté en trait plein. La longueur de la barrière vaut $l = X_2 - X_1$.

Le facteur γ , appelé paramètre de Keldysh, a été introduit de façon à définir un critère quantitatif pour décrire la transition entre deux régimes d'ionisation en fonction

des paramètres du laser tels que l'amplitude du champ E_0 , sa fréquence ω_L et le potentiel d'ionisation U_i . Le paramètre de Keldysh est défini par :

$$\gamma = \frac{\omega_L}{eE_0} \sqrt{2m_e U_i} = \sqrt{\frac{U_i}{2U_p}}. \quad (3.5)$$

Lorsque γ est grand devant 1 ($\gamma \gg 1$), on a affaire à des processus multiphotoniques. Mais quand γ est plus petit que 1, ($\gamma \ll 1$) l'ionisation par effet tunnel domine. Dans son article, Keldysh a négligé la contribution de la structure atomique pour la détermination de la probabilité d'ionisation. Les études suivantes ont indiqué que cette dernière approximation était à l'origine des problèmes de la théorie de Keldysh pour prédire quantitativement les taux d'ionisation des atomes. Dans le paragraph suivant, nous discuterons brièvement des modèles PPT et ADK qui vont plus loin que celui de Keldysh.

Les modèles PPT et ADK pour les taux d'ionisation

En 1966, Perelmov, Popov et Terent'ev (PPT) [74] ont approximé le puits de potentiel d'un atome hydrogénoïde par un delta de Dirac, $V(r) = \sqrt{2U_i}\delta(r)$. Le potentiel de type delta est affiché sur la figure 3.9. Pour ce type de potentiel, ils ont obtenu une formule pour le taux d'ionisation qui étend celle de Keldysh.

En 1986, Ammosov, Delone et Krainov (ADK) [75], dans le cas limite $\gamma \ll 1$, ont étendu le modèle PPT pour des molécules. Enfin en 1992, Ilkov *et al.* [76] ont publié des commentaires et des corrections sur le modèle ADK.

Les auteurs ont testé la formule pour obtenir les taux d'ionisation de Xe, Kr, Ar, H₂, O₂, N₂, CO, CO₂ et NO à partir d'un laser à CO₂. L'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux est bon et on peut noter que pour tout ces atomes et ces molécules, on a $\gamma < 1/2$ comme requis.

Modèle ATC

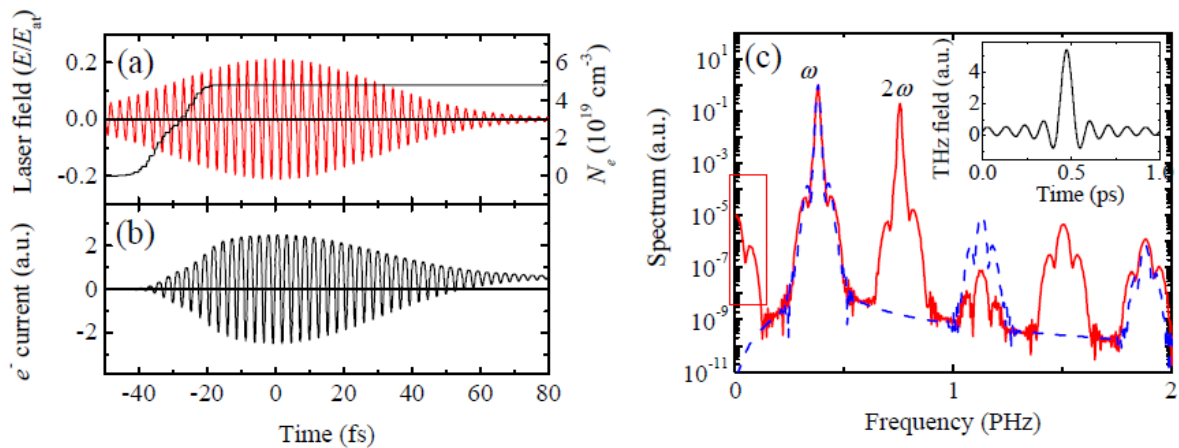


FIGURE 3.10 – Simulations du modèle ATC. L'existence du composante quasi-continue qui apparaît à la fin d'un cycle de ~ 100 fs confirme la véracité de ce modèle pour la génération d'impulsions THz.

En 2007, Kim *et al.* [77] ont développé le modèle semi-classique de photo-courant transitoire¹. Dans ce modèle, la radiation THz est le résultat du mouvement unidirectionnel

1. ATC pour *Asymmetric Transient Current*

des électrons lors de leur ionisation par effet tunnel, induite par le champ laser asymétrique \mathbf{E}_{as} formé de la superposition des champs fondamental et doublé en fréquence, tous deux polarisés linéairement. Celui-ci s'exprime par :

$$\mathbf{E}_{as}(t) = E_{\omega}(t) \cos(\omega_L t) \mathbf{e}_x + E_{2\omega}(t) \cos(2\omega_L t + \theta) \mathbf{A}, \quad (3.6)$$

où E_{ω} et $E_{2\omega}$ sont respectivement les amplitudes du champ fondamental, polarisé selon la direction \mathbf{e}_x et du champ doublé en fréquence. θ désigne la phase relative entre les deux champs, et $\mathbf{A} = \cos \psi \mathbf{e}_x + \sin \psi \mathbf{e}_y$, avec ψ l'angle entre les directions de polarisation des champs à ω_L et $2\omega_L$.

De plus, ils ont effectué des simulations à partir du modèle ADK [75] ci-dessus pour comprendre le processus de génération THz intense par un plasma induit par un champ laser bichromatique. En prenant $I_{\omega} = 1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ et $I_{2\omega} = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, ils ont pu calculer numériquement la densité électronique, issue de l'irradiation d'un gaz de N_2 par des impulsions bicolores gaussiennes, de durée 50 fs et représentée sur la figure 3.10 a). Pour une phase relative entre les deux champs égale à $\theta = \pi/2$, les figures 3.10 a) et b) présentent l'évolution temporelle du champ laser asymétrique, en rouge, associée à celle du courant d'électrons en noir. On y observe l'existence d'une composante quasi-continue qui apparaît à la fin d'un cycle et qui se traduit spectralement par l'apparition d'une bande dans les basses fréquences, visible dans le rectangle rouge sur la figure c) et couvrant le domaine fréquentiel de 0.1 à 10 THz. Par transformation de Fourier inverse, il est possible de simuler la forme temporelle du champ associé à cette bande spectrale. Celle-ci est présentée dans l'encart de la figure c) et confirme la génération d'une impulsion d'une durée de quelques picosecondes, induite par le plasma.

Finalement, en 2016 Shkurinov *et al.* [78] ont montré expérimentalement et par simulations numériques qu'il y a également une contribution du mélange à quatre ondes dans la génération des impulsions THz par plasma. Cette contribution est plus faible en intensité et plus haute en fréquence que la contribution du plasma. Il semble alors que le problème du mécanisme de génération d'impulsions THz par un filament bichromatique soit résolu.

3.3.2 La source amplifiée Titane :Saphir de la plateforme COLA du LOMA

Les sources THz intenses développées dans ce travail sont basées sur une source laser Titane :Saphir, représentée schématiquement sur la figure 3.11. Elle appartient à la plateforme COLA (Centre Optique et Laser d'Aquitaine) présente au sein du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine : il s'agit d'un oscillateur femtoseconde amplifié par une cavité régénérative, suivie d'un amplificateur simple passage, commercialisés par la société Coherent©. Il fournit en sortie deux faisceaux d'impulsions infrarouges, centrées à 800 nm, de largeur temporelle 60 fs, à une cadence de 1 kHz et d'énergie 4.5 mJ. Une seule de ces deux voies est utilisée pour générer des rayonnements THz intenses, à hauteur de 1.5 mJ pour chaque source THz. On rappelle dans le tableau 3.12 les principales caractéristiques des impulsions optiques utilisées lors de ce travail.

3.3.3 Détection électro-optique

Dans cette sous-section, on suit le calcul effectué dans [79]

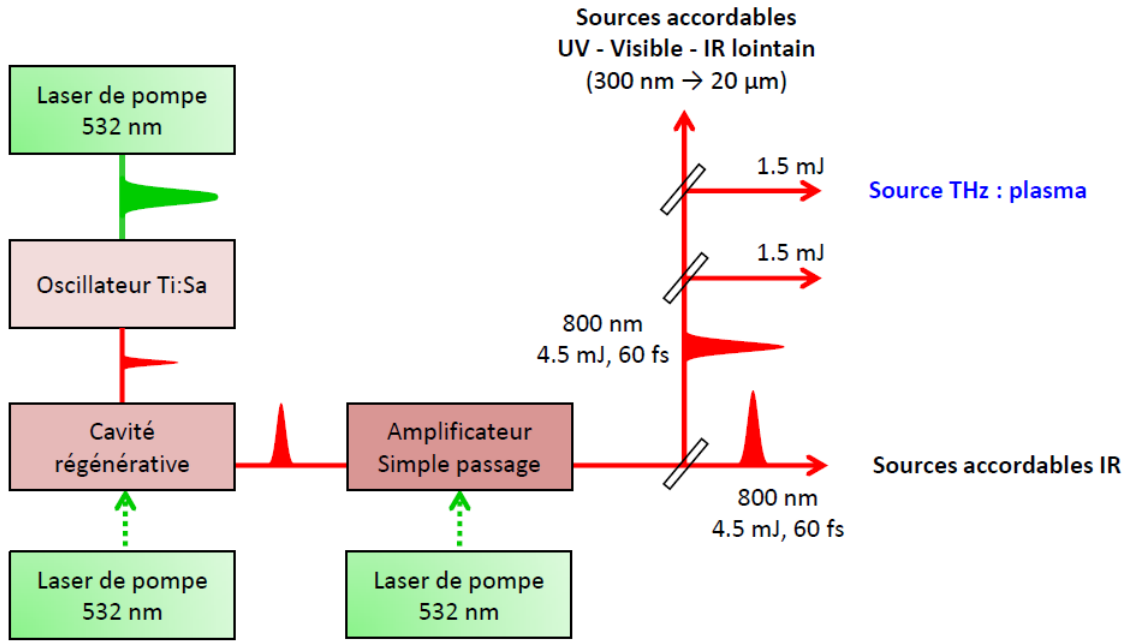


FIGURE 3.11 – Schéma de la source Titane :Saphir amplifiée de COLA sur laquelle reposent les différentes sources THz intenses.

| | Puissance crête | Énergie | Intensité | Amplitude | Durée |
|----------------|------------------------|---------|--|-------------------------|-------|
| Laser de pompe | 2.5×10^{10} W | 1.5 mJ | 2.6×10^{15} W/cm ² | 2.6×10^6 kV/cm | 60 fs |

FIGURE 3.12 – Tableau récapitulatif des impulsions laser centrées à 800 nm et utilisées pour générer un champ THz intense.

Ellipsoïde des indices

Le vecteur déplacement électrique \mathbf{D} , qui apparaît dans les équations de Maxwell au sein d'un milieu matériel, est lié au champ électrique \mathbf{E} et au vecteur polarisation du milieu \mathbf{P} par la relation :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0[\epsilon_r]\mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (3.7)$$

Si le milieu est non-absorbant, on peut montrer que le tenseur $[\epsilon_r]$ est symétrique réel.

La matrice 3×3 représentant le tenseur $[\epsilon_r]$ est donc diagonalisable dans une base orthogonale d'états propres. Dans cette base, nous notons :

$$[\epsilon_r] = \begin{pmatrix} n_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3^2 \end{pmatrix},$$

où les n_i sont les indices propres du milieu.

Si on définit

$$\mathbf{x} = n \frac{\mathbf{D}}{\|\mathbf{D}\|},$$

on obtient l'équation dite de l'ellipsoïde des indices, à laquelle satisfont les composantes

de \mathbf{D} et qui s'écrit sous la forme :

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{n_i^2} x_i^2 = 1. \quad (3.8)$$

Dans le cas où une impulsion THz, de champ \mathbf{E}_{THz} , se propage dans ce milieu, cette équation est modifiée en

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{n_i^2} x_i^2 + \sum_{i,j=1}^3 \Delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} x_i x_j = 1, \quad (3.9)$$

où les termes $\Delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij}$ s'écrivent sous la forme :

$$\Delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \sum_{k=1}^3 r_{ijk} E_{\text{THz},k}, \quad (3.10)$$

où l'on a introduit le tenseur électro-optique \hat{r} associé à l'effet Pockels. Il peut également y avoir des contributions de l'effet Kerr à l'ordre deux.

Il est important de noter qu'il y a un lien entre le tenseur électro-optique \hat{r} et le tenseur de susceptibilité d'ordre 2, $\hat{\chi}^{(2)}$:

$$r_{ijk} = -2 \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{n^4}. \quad (3.11)$$

Lorsque le cristal est centrosymétrique, ses propriétés optiques sont invariantes par inversion ce qui impose que $r_{ijk} = 0$: il n'y a pas d'effet de biréfringence linéaire induite par un champ électrique (effet Pockels) dans un cristal centrosymétrique.

Dans notre cas, le cristal électro-optique utilisé est le GaP. Ce cristal à une structure cristalline de type zinc-blende $\bar{4}3m$. Cette symétrie implique que le tenseur électro-optique \hat{r} ne possède qu'un seul coefficient indépendant non nul, soit : $r_{41} = r_{63} = r_{52}$, en notation de Voigt.

Dans [79], il a été montré qu'en utilisant le GaP comme cristal électro-optique de longueur L_c et taillé selon l'axe $\langle 110 \rangle$, un effet Pockels apparait et induit une modification de l'état de polarisation d'un faisceau sonde envoyé à travers le cristal, en imposant une différence de phase $\Gamma(\alpha) \times L_c$ entre ses composantes, avec :

$$\Gamma(\alpha) = \frac{\pi n_s^3 r_{41} E_{\text{THz}}}{\lambda_s} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \alpha}, \quad (3.12)$$

où $\lambda_s = 800$ nm et n_s sont respectivement la longueur d'onde de la sonde et l'indice de réfraction du milieu traversé vu par la sonde. α est l'angle entre l'axe $\langle 110 \rangle$ et la direction de polarisation du champ THz. Dans notre cas, $\alpha = 0^\circ$ et $L_c = 200$ μm .

Différents systèmes optiques introduits à la suite du cristal électro-optique permettent de mesurer le changement de polarisation induit et de déterminer la forme de l'impulsion THz dans le domaine temporel. Nous allons maintenant détailler le fonctionnement du dispositif de détection électro-optique.

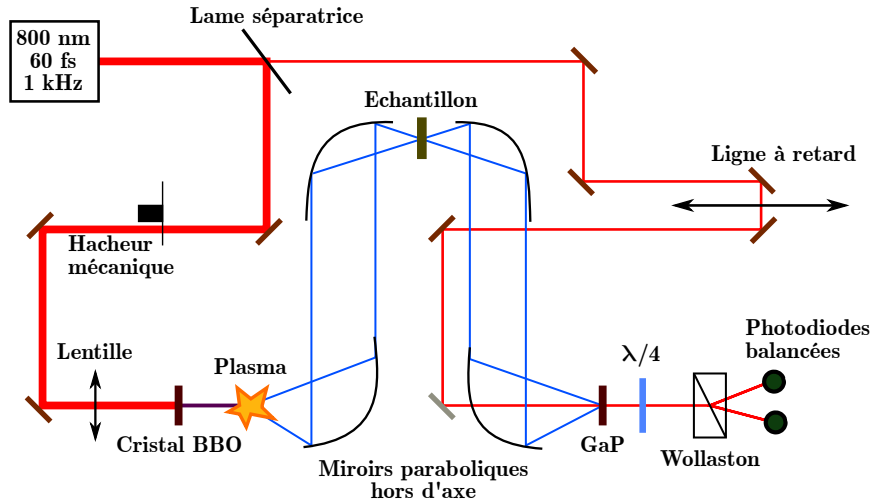


FIGURE 3.13 – Montage expérimental pour les expériences de THz-TDS.

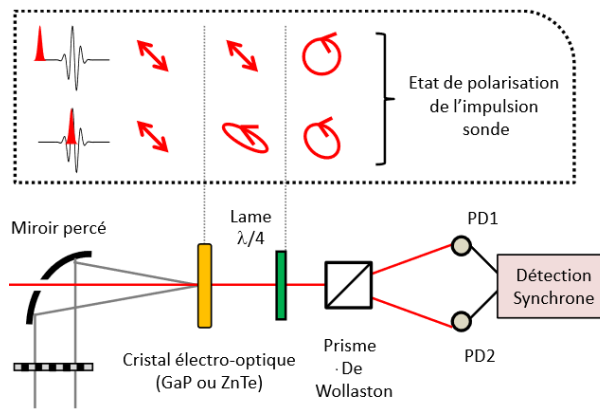


FIGURE 3.14 – État de polarisation de l'impulsion sonde en l'absence et en présence du champ THz.

3.3.4 Montage utilisé

Comme montré sur le schéma 3.13, les ondes THz et optique se propagent de manière colinéaire dans le cristal détecteur, ceci afin d'optimiser leur recouvrement et d'augmenter l'efficacité de la détection. A cet effet, le faisceau THz est focalisé au sein du cristal de détection à l'aide d'un miroir percé permettant de transmettre le faisceau sonde. En parallèle, l'impulsion sonde peut être synchronisée avec l'impulsion THz à l'aide d'une ligne à retard commandée par une interface Labview©. En modifiant la position des miroirs intégrés sur la ligne, l'instant de recouvrement entre l'impulsion sonde de durée fs et l'impulsion THz de durée ps change. Il est alors possible d'en déduire la forme temporelle de l'impulsion THz. Enfin, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit de la détection, on module le faisceau THz à une fréquence de 500 Hz grâce à un hacheur mécanique, placé sur le chemin du faisceau à 800 nm générant les impulsions THz. Cet outil module donc le signal de détection électro-optique et l'utilisation d'une détection synchrone (Stanford Research Systems SR 830) permet alors de l'isoler du bruit ambiant.

On suit le schéma 3.14. Initialement, en l'absence de rayonnement THz, le faisceau sonde est polarisé linéairement et à 45° des axes neutres de la lame quart d'onde. A la sortie de celle-ci, la sonde est donc polarisé circulairement. Le passage par le prisme de Wollaston permet alors de séparer chacune des deux composantes s et p du faisceau optique, dont les intensités respectives I_1 et I_2 sont égales et détectées chacune par une photodiode.

Le signal $\Delta I = I_1 - I_2$ est donc nul, les photodiodes sont équilibrées. A l'inverse, au passage du faisceau THz, l'effet Pockels rend légèrement elliptique l'état de polarisation du faisceau sonde. A son passage dans la lame quart d'onde, la polarisation du champ sonde n'est donc plus parfaitement circulaire, ce qui donne lieu à un déséquilibre entre les intensités optiques mesurées sur chaque photodiodes : ΔI devient non nul et sa mesure en fonction du retard entre les impulsions sonde et THz permet d'obtenir l'évolution du champ électrique THz au cours du temps [80].

$$E_{\text{THz}} = \frac{\Delta I / E_s^2}{\frac{2\pi}{\lambda_s} n_s^3 r_{41} t_c L_c}, \quad (3.13)$$

où t_c est le coefficient de transmission en amplitude du cristal de détection et E_s est l'amplitude du champ électrique de l'impulsion sonde.

3.3.5 Traitement des substrats

À partir de l'expérience de THz-TDS, il est possible d'étudier les propriétés électriques et optiques de matériaux. Comme résultats préliminaires, nous présentons ici ceux obtenus pour les substrats utilisés au cours de la thèse.

En effet, pour être utilisé comme substrat sur lesquels les films de polymères conducteurs sont déposés, ces matériaux doivent remplir plusieurs conditions. D'abord, ils ne doivent pas présenter de résonance entre 3 et 6 THz sinon, du fait de la faible amplitude du spectre à ces fréquences-là, ces résonances importantes apparaîtront toujours (quoique amoindries) dans l'indice de réfraction complexe et la fonction de transmission du film même si on applique la méthode explicitée au chapitre 2.

Ensuite, comme expliqué dans la première section de ce chapitre, les polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK présentent des bandes d'absorption nettement visibles aux alentours de 800 nm (bande polaronique) et de 1200 nm (bande bipolaronique). Il est donc intéressant d'étudier le comportement de ces échantillons à ces longueurs d'onde-là en générant, par exemple, des photo-porteurs. Ainsi, les matériaux qui feront office de substrats ne doivent pas avoir de bandes d'absorption à ces longueurs d'onde.

Trace temporelle

De l'expérience de THz-TDS elle-même, on en déduit la trace temporelle d'une impulsion THz ayant traversé un échantillon donné obtenue par détection électro-optique. On présente sur la figure 3.15 les traces temporelles obtenues pour un échantillon de PEHD de 1 mm, un échantillon de PET de 125 μm et un échantillon de quartz- α d'épaisseur 2 mm.

Sur cette courbe on remarque que le PEHD et le PET ont des comportements très similaires malgré leur différence d'épaisseur. Quant au quartz, il absorbe beaucoup plus et de ce fait, l'amplitude associée est bien plus faible que celles associées au PEHD et au PET.

Les oscillations qui apparaissent après chaque partie principale (à part la référence) sont reliées aux résonances associées à chaque échantillon.

On observe aussi l'effet du fenêtrage temporel. En effet, dans le chapitre précédent, nous avons présenté la méthode de fenêtrage temporel qui consiste à enlever les répliques associées aux échantillons. Pour ce faire, on met à zéro tout signal "parasite" qui pourrait

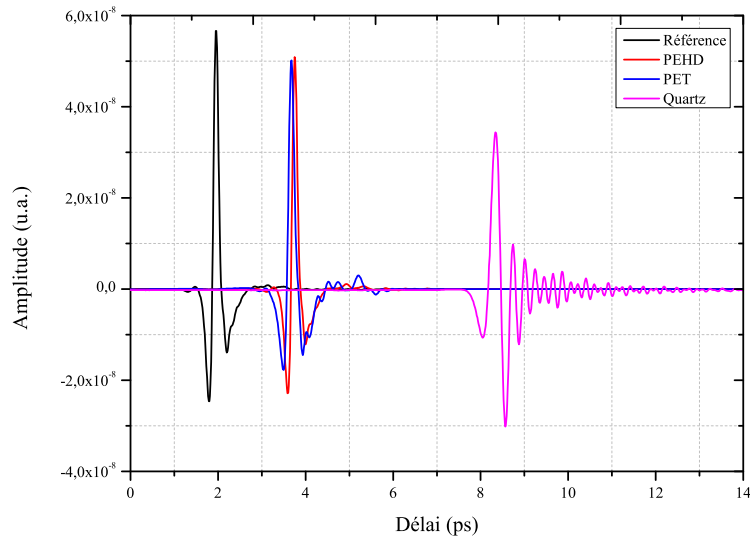


FIGURE 3.15 – Traces temporelles pour du PEHD (1 mm), du PET (125 μm) et du quartz- α (2 mm). La référence (courbe noire) a été effectuée dans l’air sans aucun échantillon.

affecter la qualité de la mesure. C’est donc ce qu’il se passe, par exemple, pour la trace du PET où on s’aperçoit que l’amplitude n’est différente de zéro qu’entre 2 ps et 6 ps. On a enlevé tout le bruit et les échos pour des délais inférieurs à 2 ps et supérieurs à 6 ps. Même chose pour la trace du quartz, tous les signaux émis avant le délai de 7 ps ont été enlevés.

Pour soustraire correctement ces signaux indésirables, il est important de ne pas tronquer le signal lui-même de façon à ne pas perdre d’informations essentielles à l’extraction de l’indice de réfraction, par exemple.

Indice de réfraction complexe

Telle que décrite dans la méthode explicitée au chapitre 2, suite à l’obtention des traces temporelles, nous en prenons la transformée de Fourier de façon à avoir le spectre, puis en divisant le spectre associé à l’échantillon par celui associé à la référence, on en déduit l’indice de réfraction complexe.

Celui-ci est représenté sur la figure 3.16 où sont affichés l’indice de réfraction et le coefficient d’absorption relié à la partie imaginaire de l’indice complexe par la relation

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \text{Im}(\tilde{n}) = \frac{2\omega}{c} \kappa. \quad (3.14)$$

Concernant l’indice de réfraction, le PEHD possède un indice moyen égal à 1.5, 1.7 pour le PET et 2.15 pour notre type de quartz.

Au-delà de ces indices moyens, il est important de remarquer que celui-ci varie avec la fréquence. En effet, par exemple pour le PET, il exhibe une résonance marquée aux alentours de 4.2 THz. Le quartz, quant à lui, en exhibe une plus faible à une fréquence proche de 4 THz également. Pour le PEHD aucune résonance n’apparaît clairement.

Si maintenant on s’intéresse au coefficient d’absorption, le PET se détache du lot. Une résonance y apparaît nettement. Ce résultat est à relier à la figure 3.15 où nous avons

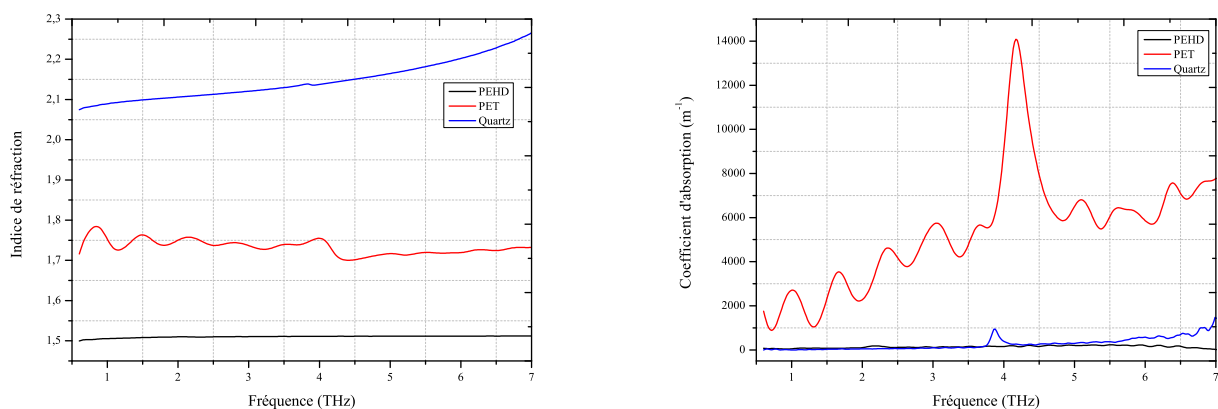


FIGURE 3.16 – Graphe de gauche : Partie réelle de l'indice de réfraction complexe pour un échantillon de PEHD (1 mm), de PET (125 μm) et de quartz- α (2 mm). Graphe de droite : Coefficients d'absorption pour les même échantillons.

remarqué que les traces temporelles du PEHD et du PET avaient la même amplitude même si les épaisseurs étaient très différentes. Cet effet se comprend ici puisque même si nous n'avons pas étudié un échantillon très épais de PET, l'absorption de celui-ci dans le domaine THz suffit à compenser l'épaisseur de l'échantillon de PEHD qui, lui, possède un coefficient d'absorption dans le THz proche de zéro.

Pour le quartz, la résonance apparaît plus nettement que dans le cas de l'indice de réfraction et se situe bien aux alentours de 4 THz.

Quant au PEHD, une petite résonance apparaît près de 2.2 THz

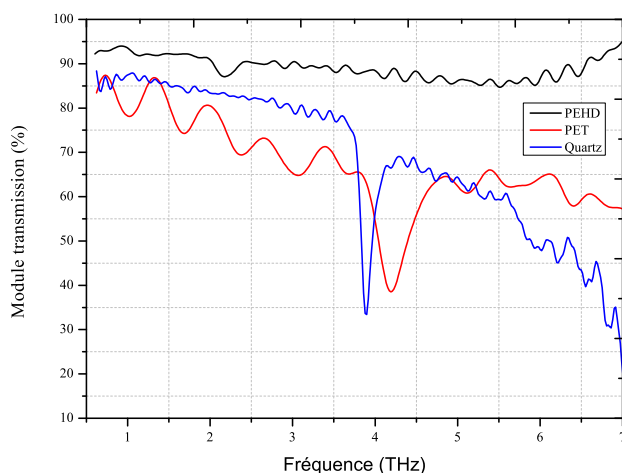


FIGURE 3.17 – Module de la fonction de transmission des échantillons de PEHD (1 mm), de PET (125 μm) et de quartz- α (2 mm).

Fonction de transmission

Pour déterminer proprement l'amplitude des résonances des différents candidats au titre de substrat, une bonne méthode consiste à calculer le module de la fonction de transmission complexe de chaque échantillon. Ceci est fait sur la figure 3.17.

Ainsi, il est clair que les résonances du PET et du quartz ont une amplitude nettement plus importante que celle du PEHD qui apparait bien aux alentours de 2.2 THz.

Donc, au terme de cette étude effectuée avec l'expérience de spectroscopie THz-TDS, nous pouvons en conclure que le PEHD pourrait être utilisé comme substrat pour déposer les films de PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK puisqu'il disperse peu dans la bande 0.5 – 7 THz et n'a pas de résonance marquée sur cette plage spectrale. Dans la section suivante nous étudierons tout de même la réponse au 800 nm et au 1200 nm du quartz mais déjà, la résonance à 3.7 THz qu'il exhibe est très compliquée à enlever par la méthode décrite au chapitre précédent.

3.4 Expériences pompe optique-sonde optique

3.4.1 Description

Comme expliqué dans le chapitre précédent, une expérience de spectroscopie THz-TDS permet de caractériser la densité de porteurs intrinsèques du matériau dont on effectue l'étude spectroscopique. Par contre, elle n'apporte aucune information quant à la dynamique de ces porteurs de charges. De plus, elle permet aussi d'avoir accès aux cinétiques de relaxation des porteurs photo-induits et à leur temps de relaxation, ce qui sera important pour la suite du travail. La suite des expériences s'est donc axée sur la photo-génération de porteurs chauds dans un matériau semi-conducteur. C'est l'expérience de pompe optique-sonde THz (OPTP).

Néanmoins, pour pouvoir effectuer ce genre d'expérience, il faut savoir à quelle longueur d'onde l'absorption du matériau est la plus importante dans le but de maximiser la photo-génération par la suite. C'est donc dans cette optique que nous avons débuté par des expériences de pompe optique-sonde optique.

Comme montré au début de ce chapitre, les polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK exhibent deux bandes d'absorption bien visibles. Une bande polaronique à 800 nm et une bande bipolaronique à 1200 nm. Il a donc fallu exciter les échantillons à ces deux longueurs d'onde pour savoir où était le maximum d'absorption.

3.4.2 Montage expérimental

Une expérience du type pompe optique-sonde optique [81, 82], dont le montage est représenté sur la figure 3.18, rend possible la mesure, à une longueur d'onde spécifique, de l'évolution de l'absorption transitoire d'un échantillon photo-excité sur une plage temporelle entre 0 et 1 ns avec une résolution temporelle de l'ordre de 100 fs. L'expérience s'appuie sur un système amplificateur régénératif (RGA) Ti :Sapphire à 1 kHz délivrant des impulsions laser, avec une énergie par impulsion de 4.5 mJ centrée à 800 nm (Coherent Legend USP). Le laser en sortie du système est séparé en deux faisceaux de 1 mJ qui pompent deux Amplificateurs Paramétriques Optiques (OPA, modèle TOPAS de Light Conversion). Ces OPA génèrent les impulsions pompe et sonde d'une durée de 120 fs qui peuvent être accordées entre 300 et 2000 nm. On a pompé les échantillons aux

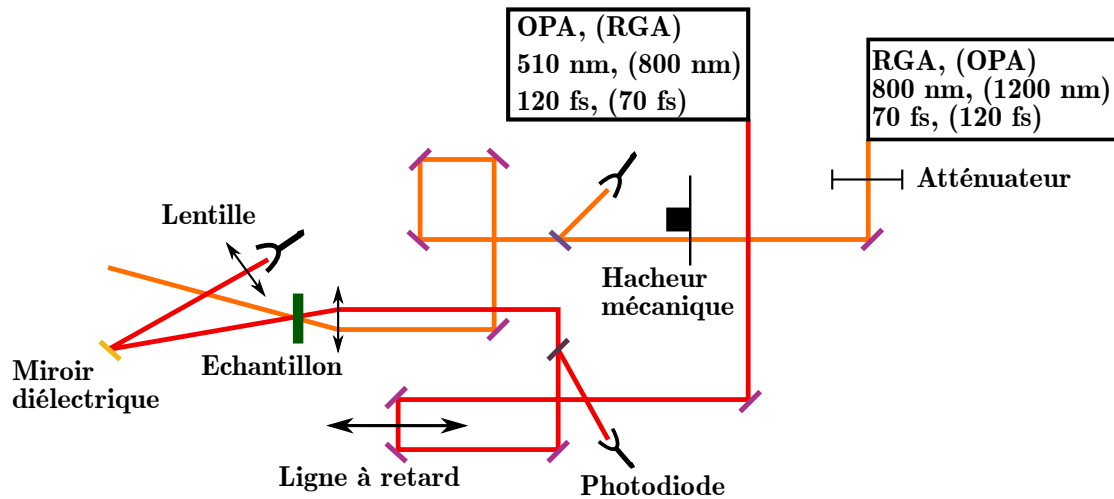


FIGURE 3.18 – Montage expérimental pour les expériences de pompe optique-sonde optique. On a effectué deux types d'expérience, d'abord on a pompé à 800 nm (avec le RGA) et on a sondé à 510 nm (avec l'OPA) pour étudier la réponse des échantillons dans la bande polaronique, puis on les a pompé à 1200 nm (avec l'OPA) et on les a sondé à 800 nm (avec le RGA) pour étudier leur réponse dans la bande bipolaronique.

deux longueurs d'onde importantes mais à cause de la dégénérescence, les OPA ne peuvent pas fonctionner à 800 nm. On a donc utilisé directement le RGA pour cette longueur d'onde. L'impulsion pompe a une énergie d'environ $1 \mu\text{J}$ et l'impulsion sonde a au moins une énergie cent fois moindre. Pour les expériences effectuées, lorsque l'impulsion pompe était centrée à 800 nm avec le RGA, on centrait l'impulsion sonde à 510 nm avec l'OPA et lorsque l'impulsion pompe était centrée à 1200 nm avec l'OPA, on centrait l'impulsion sonde à 800 nm avec le RGA. Les faisceaux de pompe et de sonde se recouvrent au niveau de l'échantillon. L'écart temporel τ entre les impulsions sonde et pompe est contrôlée par une ligne à retard motorisée qui a une résolution spatiale de 500 nm. Dans le but de mesurer le signal d'absorption transitoire pour un écart temporel donné, nous avons utilisé deux photodiodes en silicium, placées avant et après l'échantillon, qui mesurent l'intensité incidente (I_r) et transmise ($I_t(\tau)$) du faisceau de pompe. En calculant le logarithme de $I_t(\tau)/I_r$, il est possible de déterminer le signal d'absorption $s(\tau)$ de l'échantillon pour chacune des longueurs d'onde de pompe. La différentielle du signal d'absorption transitoire $\Delta\text{O.D.}(\tau)$, pour un délai donné, est ensuite calculée en soustrayant le signal d'absorption mesuré avec et sans pompe. Pour cela, un hacheur mécanique à 40 Hz a été placé sur le chemin du faisceau de pompe. Pour nos mesures, l'erreur typique est meilleure que 10^{-3} .

3.4.3 Exemple du quartz

Comme expliqué à la section précédente, le quartz que nous pouvions utiliser comme substrat exhibe une résonance à 4,3 THz. Néanmoins, dans le cas particulier où on pourrait potentiellement enlever cette résonance, il est nécessaire de s'assurer que ce matériau ne présente aucune résonance à 800 nm et 1200 nm. Or, comme montré sur la figure 3.19 où une expérience de pompe optique-sonde optique a été effectuée en prenant une impulsion pompe centrée à 800 nm et une impulsion sonde à 510 nm, le quartz présente également une réponse à ces longueurs d'onde. Ce matériau ne peut donc pas être utilisé comme substrat pour y déposer les polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK si l'amplitude de ce pic est comparable à la réponse pour le film déposé sur ce substrat. En effet, dans ce cas, ce signal va polluer celui du film [83]. Par contre, lorsqu'on pompe à 1200 nm et qu'on sonde à 800 nm (en doublant le signal qui sort de l'OPA), comme

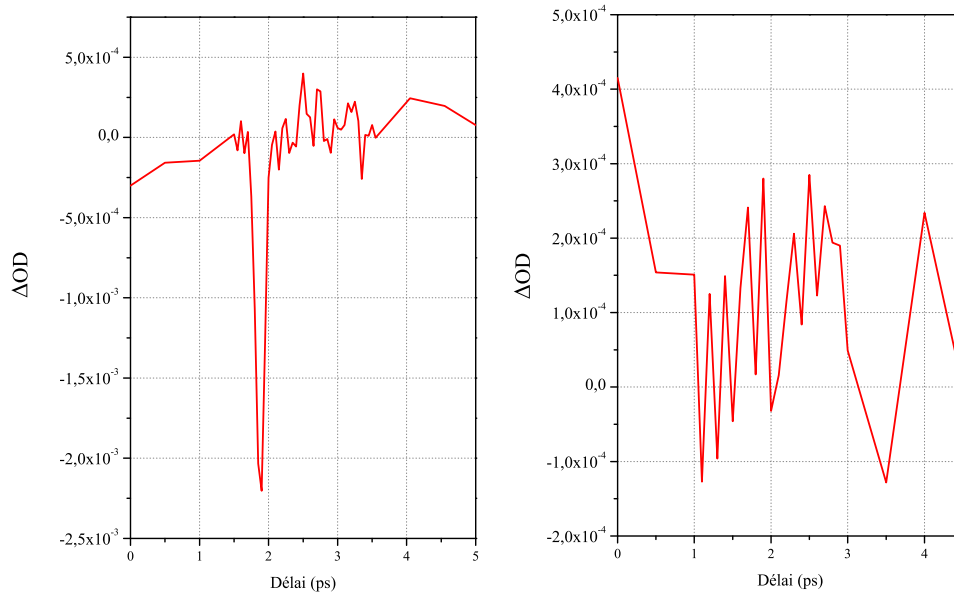


FIGURE 3.19 – Figure de gauche : Réponse instantanée hors-résonance du quartz lorsqu’on pompe à 800 nm et on sonde à 510 nm. Figure de droite : Réponse du quartz lorsqu’on pompe à 1200 nm et on sonde à 800 nm.

indiqué sur la figure 3.19, le quartz ne présente pas de réponse.

À l’inverse, le PEHD ne présente aucune réponse à ces deux longueurs d’onde et pourrait donc être utilisé comme substrat. Toutefois, il n’est pas transparent dans le domaine visible-proche infrarouge, ce qui limite son intérêt pour des expériences pompe-sonde optiques. Son usage sera donc réservé à la spectroscopie pompe optique-sonde THz.

3.5 Expériences de pompe optique-sonde THz

3.5.1 Description

Comme expliqué à la section précédente, une expérience de pompe optique-sonde THz (OPTP) permet d’étudier la photo-génération de porteurs dans des matériaux.

Pour faire cela, on fait passer une impulsion pompe dans le domaine optique au travers de l’échantillon. Celle-ci génère les photo-porteurs. Ensuite, on envoie l’impulsion THz avec un délai t_{pp} par rapport à la pompe optique, qui va être partiellement absorbée par ces photo-porteurs. Le but est donc de mesurer le changement de champ THz pour étudier l’effet de la pompe optique sur le matériau.

Ainsi, deux délais sont nécessaires à l’accomplissement de cette expérience. Le délai t d’échantillonnage de l’impulsion THz et le délai pompe-sonde t_{pp} .

Pour la pompe optique, il est important de bien choisir sa longueur d’onde. Dans le cas des polymères conducteurs, on doit prendre soit 800 nm, soit 1200 nm. De plus, on doit tenir compte de l’énergie de cette impulsion de façon à ne pas endommager l’échantillon. Dans notre cas, nous nous sommes restreints entre 5 et 50 μJ après avoir diminué le diamètre du faisceau grâce à un télescope.

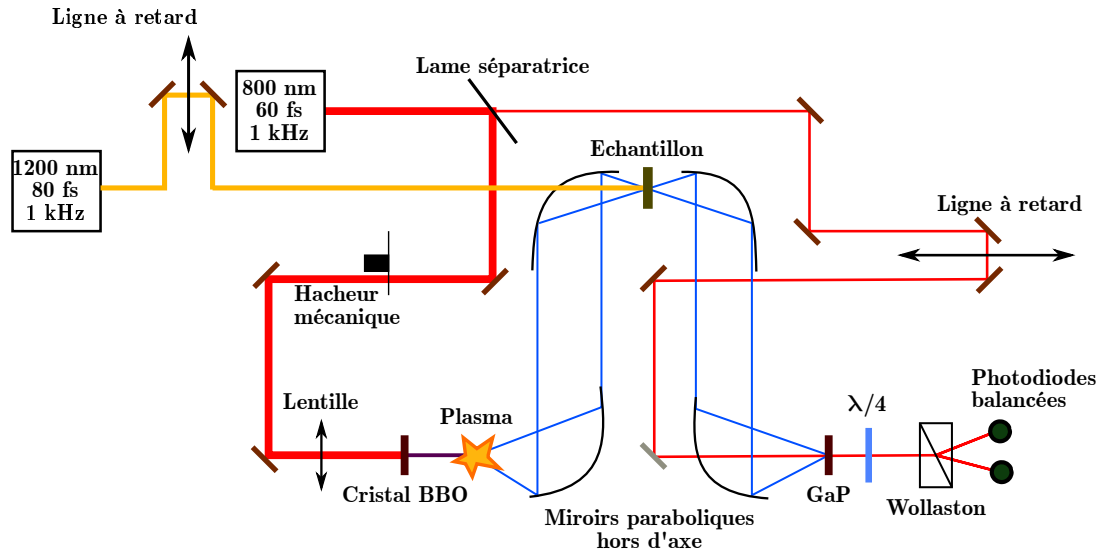


FIGURE 3.20 – Montage expérimental pour les expériences d’OPTP

3.5.2 Montage expérimental

Pour ce type d’expérience, représentée sur la figure 3.20, le montage est très proche de celui utilisé pour la spectroscopie THz-TDS. Il y a seulement l’ajout de la pompe optique soit centrée à 800 nm directement par l’amplificateur régénératif Ti-Sapphire, soit centrée à 1200 nm par un OPA (modèle TOPAS de Light Conversion) délivrant des impulsions laser 70 fs, et d’énergie comprise entre 5 et 50 μJ . Pour le waist, on prend le diamètre du trou des camemberts qui servent à tenir les échantillons, $w = 5$ mm. Cet OPA peut générer des impulsions accordables entre 300 et 2000 nm. L’écart temporel t_{pp} entre les impulsions pompe optique et sonde THz est contrôlé par une seconde ligne à retard. Après avoir traversé l’échantillon, l’impulsion pompe est bloquée par un puits de lumière. Pour obtenir directement le changement de champ THz, $\Delta E(t, t_{pp})$, un hacheur mécanique à 500 Hz a été placé sur le chemin de la pompe optique. Ceci permet de soustraire les champs THz mesurés avec et sans pompe. D’ailleurs le hacheur mécanique pour la sonde THz est enlevé puisqu’on doit désormais moduler la pompe afin d’être sensible aux changements induits par celle-ci.

3.5.3 Configuration des lignes à retard

Un seul délai t_{pp}

Une première expérience peut être effectuée de la manière suivante : On effectue une mesure avec le dispositif de spectroscopie THz-TDS en modulant le faisceau générant les impulsions THz. On se place alors au délai $t = t_0$ où l’amplitude du champ THz est maximale $E(t_0)$, puis on illumine l’échantillon avec la pompe optique qu’on module. En balayant le délai t_{pp} avec la seconde ligne à retard, on obtient alors le changement de champ THz uniquement pour ce délai t_0 , soit $\Delta E(t_0, t_{pp})$.

Plusieurs délais t et t_{pp}

La seconde expérience que nous avons pu effectuer généralise l’expérience précédente. En effet, à partir d’un programme LabView développé au laboratoire, il est possible de déplacer les deux lignes à retard “simultanément”.

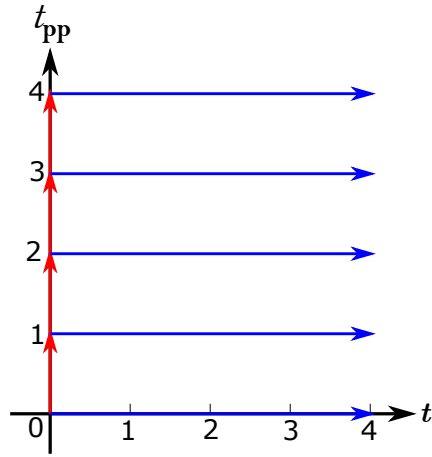


FIGURE 3.21 – Méthode préliminaire pour les lignes à retard de la pompe optique et de l'échantillonnage des impulsions THz. Dans ce cas, on effectue d'abord une acquisition en bougeant la ligne à retard du THz puis dans un second temps, une acquisition en déplaçant la ligne à retard de la pompe optique.

Première méthode Le principe pour bouger les lignes à retard est présenté sur la figure 3.21. Les flèches rouges montrent le mouvement de la ligne à retard de la pompe optique et les flèches bleues montrent le mouvement de la ligne à retard de la sonde THz. Dans ce cas, la méthodologie est la suivante : On effectue une première expérience de spectroscopie THz-TDS en bougeant la ligne à retard qui change le délai t puis on effectue un pas avec la platine de translation qui change le délai t_{pp} . On balaye de nouveau le délai t , puis on refait un pas de temps t_{pp} , etc. En fait, cette méthode permet d'obtenir $\Delta E(t, t_{pp})$ dans le cas où on n'effectue pas la projection orthogonale expliquée au chapitre précédent.

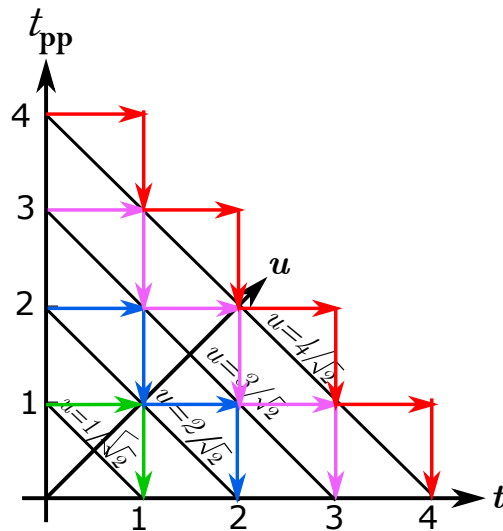


FIGURE 3.22 – Méthode qui a été appliquée au cours de la thèse. On déplace les deux lignes à retard de manière synchrone ce qui permet de se positionner sur l'axe u (traits bleus) qui correspond à une impulsion THz qui arrive après l'impulsion de pompe optique pour un délai impulsion pompe-impulsion d'échantillonnage (u) donné.

Seconde méthode La seconde méthode possible est présentée sur la figure 3.22. Les flèches vertes indiquent qu'il faut bouger les deux lignes à retard à la fois, de manière synchrone. Cette méthode correspond au cas où applique la projection orthogonale des données de $\Delta E(t, t_{pp})$ expérimentalement, ce qui signifie que l'on détecte $\Delta E(t, u)$. Les délais (u, t) pour lesquels on mesure ΔE sont représentés par les points bleus. Le déplacement

des lignes à retard de la pompe et de l'impulsion d'échantillonnage est fait de telle sorte qu'on se déplace "en crabe" le long de la diagonale correspondant à une valeur de u donnée par valeur croissante de u . Pour chaque nouvelle valeur de u , on part de $t = 0$.

Au chapitre 2, on a vu que le pas suivant u était lié au pas suivant t_{pp} par la relation

$$\delta u = \frac{\delta t_{pp}}{\sqrt{2}}. \quad (3.15)$$

Ainsi, connaissant cette relation, on peut se déplacer directement sur l'axe u avec les platines de translation plutôt que sur les axes t et t_{pp} .

C'est la méthode que nous avons appliqué au cours de cette thèse.

3.5.4 Programme LabView

L'interface LabView que nous avons utilisé pour acquérir les données est reproduite sur la figure 3.23. Comme montré sur cette figure, cette interface est divisée en trois parties. La première partie permet d'afficher l'intensité du signal THz démodulée par la détection synchrone en fonction du délai (en ps) échantillonné par une ligne à retard. Pour donner un ordre d'idée des valeurs obtenues, dans le cas d'une acquisition de spectroscopie THz-TDS, l'intensité est de plusieurs dizaines de nA alors que pour une acquisition d'une mesure OPTP, elle ne monte pas plus haut que quelques centaines de pA (comme l'acquisition qui est affichée).

Ensuite, une deuxième partie en bas à droite de la figure permet d'effectuer les acquisitions. Pour chaque platine de translation, on peut choisir le pas d'acquisition (en μm) et le nombre de points. On peut aussi choisir si on veut que la platine aille dans le sens associé à un délai positif (forward) ou négatif (backward). Il est important de préciser que dans le cas d'une expérience OPTP, pour la platine associée au balayage de la pompe optique, on doit choisir le pas Δu si on applique la seconde méthode présentée dans la sous-section précédente.

Finalement, une troisième partie de l'interface est dédiée à la position des platines. Effectivement, il est important de savoir quel est le délai de départ et celui d'arrivée. C'est le but des affichages « Current position » qui permet de voir en temps réel quelle distance la platine a parcouru et « Target position » qui donne la position d'arrivée. Le curseur « Axis » permet de choisir quelle platine on veut faire bouger. Enfin, on peut changer la constante de temps (en ms), c'est-à-dire le temps d'intégration du signal mesuré par les photodiodes, et la temporisation qu'on veut entre deux points d'acquisition successifs. Cette quantité vaut 3 fois la constante de temps.

En pratique, on écrit la position de départ, le pas d'acquisition et le nombre de points pour chaque platine en positionnant le curseur « Axis » sur la bonne platine à chaque fois, puis on choisit en bas à gauche de l'interface si on veut effectuer une acquisition OPTP (indiquée par « Scan 2D ») ou une acquisition THz-TDS (indiquée par « Scan 1D »). On peut enfin se placer au maximum du signal (scan 1D) en cliquant sur « Move max ».

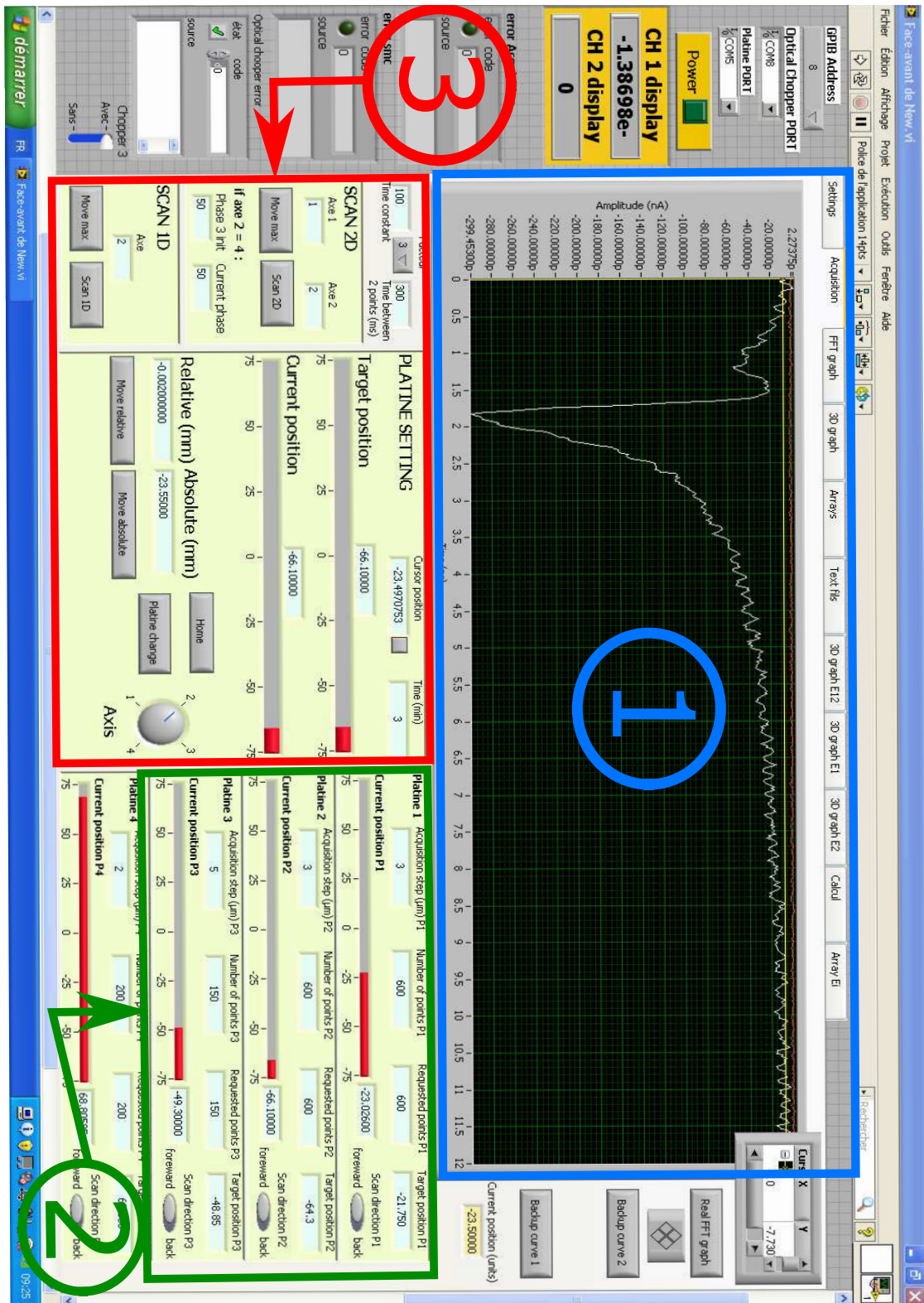


FIGURE 3.23 – Interface LabView développée et utilisée au cours de la thèse. Elle est composée de trois parties. La première permet la visualisation en temps réel de l’amplitude du signal THz, la deuxième permet de faire se déplacer les lignes à retard et la troisième permet de choisir si on veut effectuer une acquisition avec ou sans pompe optique.

Chapitre 4

Résultats et analyse

Contents

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.1 | Introduction | 67 |
| 4.1.1 | But du chapitre | 67 |
| 4.1.2 | Présentation des échantillons de polymères conducteurs étudiés | 68 |
| 4.2 | Spectroscopie THz dans le domaine temporel | 68 |
| 4.2.1 | PEDOT/PSS | 68 |
| 4.2.2 | PEDOT/PSTFSIK | 74 |
| 4.3 | Spectroscopie pompe optique-sonde THz | 78 |
| 4.3.1 | PEDOT/PSS | 78 |
| 4.3.2 | PEDOT/PSTFSIK | 85 |
| 4.3.3 | Conclusion des études | 90 |
| 4.4 | Dynamique de relaxation des porteurs | 91 |
| 4.4.1 | Évolution de l'amplitude au maximum du champ THz | 91 |
| 4.4.2 | Spectroscopie pompe optique-sonde optique | 93 |
| 4.4.3 | Scénario envisagé | 94 |
| 4.4.4 | Variations de la densité de porteurs en spectroscopie OPTP | 95 |

4.1 Introduction

4.1.1 But du chapitre

Au cours de cette thèse nous avons principalement étudié deux polymères conducteurs, le PEDOT/PSS et le PEDOT/PSTFISK. Ces deux échantillons ont été décrits dans le chapitre précédent. Pour déterminer leurs propriétés électrique et optique, nous avons effectué un certain nombre d'expériences dont les montages ont également été montrés au chapitre précédent. Ainsi, dans ce chapitre, nous détaillerons les résultats que nous avons obtenus, nous discuterons de leur pertinence et nous en déduirons les informations qui nous sont utiles pour répondre à la problématique initiale qui est d'obtenir les caractéristiques électriques et optiques des polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFISK.

4.1.2 Présentation des échantillons de polymères conducteurs étudiés

Les films de PEDOT/PSS et de PEDOT/PSTFSIK que nous avons étudiés avaient une épaisseur comprise entre 200 nm et 1 μm . Pour le solvant, nous nous sommes restreints à 5% de DMSO. Ceci permet d'augmenter la conductivité de manière significative comme explicité à la sous-section 1.1.1 du chapitre précédent.

Sur la photographie 3.9 du chapitre précédent, des dépôts de films de PEDOT/PSTFSIK sur différents substrats sont montrés. Nous observons que ces dépôts sont de couleur bleu sombre, presque noir.

L'étude des substrats effectuée au chapitre précédent nous a permis de montrer que seuls le quartz- α et le PEHD pouvaient être potentiellement utilisés pour y déposer les films de polymères. Les caractéristiques de ces substrats sont données à la sous-section 1.1.3 du troisième chapitre.

4.2 Spectroscopie THz dans le domaine temporel

La première expérience que nous avons effectuée est une expérience de spectroscopie THz dans le domaine temporel ou spectroscopie THz-TDS.

De la même façon que pour l'étude des substrats effectuée au chapitre précédent, le montage expérimental permet d'obtenir directement les traces temporelles de la référence sans échantillon, du substrat puis du film de polymère déposé sur le substrat. Ensuite, en prenant la transformée de Fourier de ces traces temporelles, on en déduit le spectre incluant module et phase. Puis, le rapport des spectres film + substrat sur celui du substrat seul permet d'obtenir la fonction de transmission (ou transmittance) du film de polymère. On peut alors, par la méthode explicitée au chapitre 2, extraire l'indice de réfraction complexe pour finalement en déduire la conductivité complexe en fonction de la fréquence.

La dernière étape consiste à ajuster cette fonction de conductivité par rapport aux modèles décrits au chapitre 2 pour en déduire la densité de porteurs intrinsèques dans ces matériaux, leur mobilité et la conductivité d.c.

Pour la suite de cette section, il est important de comprendre que le délai suivant lequel les mesures ont été effectuées ne commence pas réellement au "0" affiché sur les courbes. En effet, ce délai est lié à l'expérience et est donc donné par l'écart temporel entre le moment où arrive l'impulsion THz dans le cristal de détection et le moment où arrive l'impulsion d'échantillonnage dans le même cristal. Vu qu'il n'a jamais été mesuré proprement, on ne connaît précisément que le pas de temps, c'est-à-dire l'écart entre deux valeurs du délai. Toutefois, cette origine est la même pour toutes les acquisitions concernant un matériau donné.

4.2.1 PEDOT/PSS

Traces temporelles

Pour un film de PEDOT/PSS d'épaisseur 500 ± 50 nm, la trace temporelle est tracée sur la figure 4.1 à gauche. Il a été déposé sur du PEHD d'épaisseur 0.9 mm.

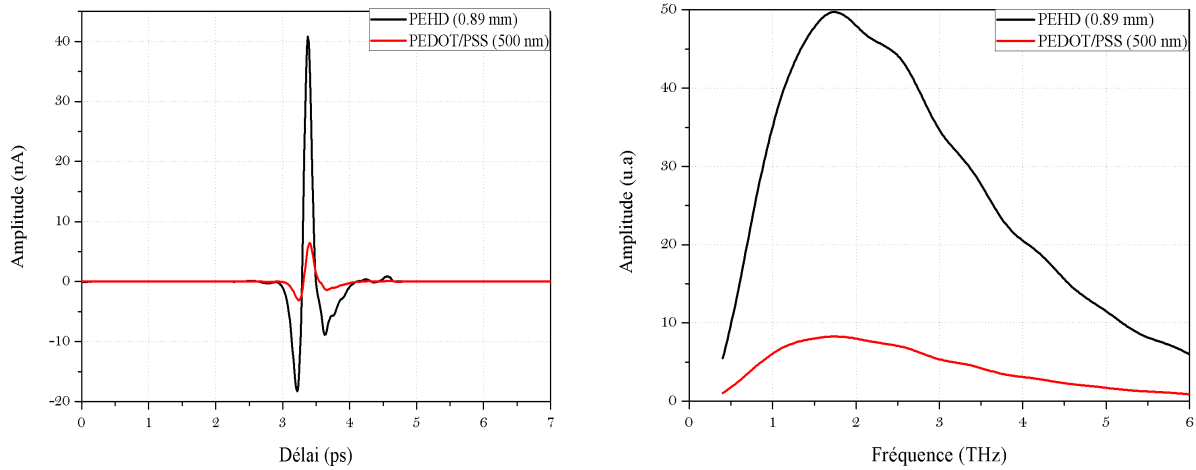


FIGURE 4.1 – Figure de gauche : Traces temporelles du substrat PEHD d’épaisseur 0.89 mm (en noir) et d’un film de PEDOT/PSS, d’épaisseur 500 nm (en rouge) déposé sur PEHD. Figure de droite : Module des spectres du substrat en PEHD et du film de PEDOT/PSS.

D’abord, on note que le PEDOT/PSS absorbe fortement le rayonnement THz au vu de la différence d’amplitude entre les deux courbes. Ensuite, la largeur d’une impulsion THz qui a traversé le film puis le substrat est d’environ 300 fs.

Enfin, on remarque qu’après le maximum de l’impulsion en elle-même, on commence à voir quelques oscillations même si nous avons fenêtré pour enlever toutes les oscillations ne correspondant pas à un signal “utile” (dues à la présence d’eau résiduelle dans la caisse du spectromètre, à des échos, etc.).

Pour étudier plus précisément l’absorption du PEDOT/PSS par rapport au PEHD, on a tracé sur la figure de droite de la figure 4.1 les modules des spectres de ces deux matériaux en effectuant une transformation de Fourier des traces temporelles.

Les graphes débutent à 0.5 THz car en deçà de cette fréquence, nous n’arrivons pas à extraire correctement l’indice ou la conductivité complexe de l’échantillon. Ils s’arrêtent à 6 THz car après, le signal chute brusquement à cause d’un phonon du cristal de détection, en l’occurrence du GaP, qui se trouve à 11 THz, ce qui ne permet pas, là aussi, d’extraire correctement les caractéristiques de l’échantillon.

Il est alors clair que le PEDOT/PSS absorbe fortement le rayonnement THz.

Transmission

En effectuant le rapport des spectres montrés sur la figure de droite de la figure 4.1, on obtient la fonction de transmission expérimentale du PEDOT/PSS. Les oscillations qui apparaissent viennent du traitement de données lorsqu’on détermine la fonction de transmission et trahissent une présence résiduelle du PEHD qui n’a été entièrement soustraite. Le module de celle-ci est tracée sur la figure 4.2. On remarque que cette fonction ne varie que très peu sur la plage de fréquences que l’on étudie. Entre 0.5 et 6 THz, elle passe de 18 % à 15 %. On retrouve alors les résultats de l’article de E. Pickwell-McPherson *et al* [42]. En effet, dans cet article, les auteurs ont également montré que la transmission du PEDOT/PSS restait quasiment constante mais seulement entre 0.5 et 2.5 THz.

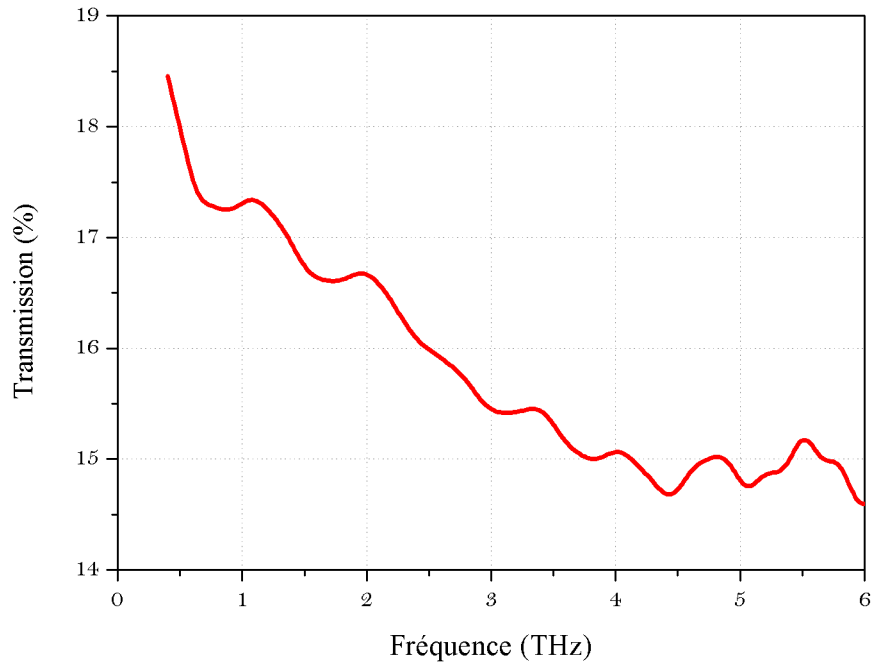


FIGURE 4.2 – Module de la fonction de transmission du PEDOT/PSS sur la plage de fréquences allant de 0.5 à 6 THz.

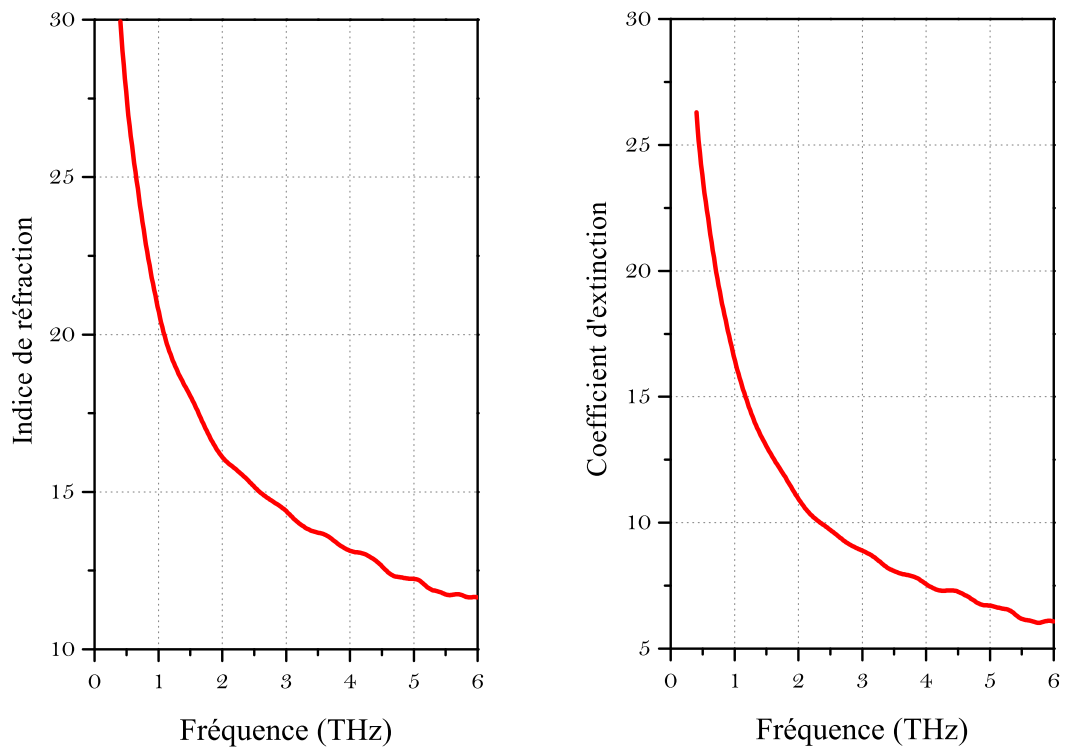


FIGURE 4.3 – a) Indice de réfraction d'un film de PEDOT/PSS, d'épaisseur 500 nm déposé sur PEHD. b) Coefficient d'extinction des mêmes films.

Indice de réfraction complexe

Pour obtenir l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du PEDOT/PSS, on applique la méthodologie décrite au chapitre 2 utilisant l'approximant de Padé en sous-

trayant la fonction de transmission expérimentale (dont le module est tracé sur la figure 4.2) à la fonction de transmission théorique. On obtient alors les courbes tracées en 4.3 a) et b).

Pour la partie réelle de l'indice de réfraction, on observe qu'il vaut environ 30 à 0.5 THz ce qui est élevé mais correct d'après l'article de E. Pickwell-McPherson *et al* [42]. Néanmoins, il diminue de moitié lorsqu'on approche des 2.5 THz. Il continue de décroître plus lentement après 3 THz.

Lorsqu'on observe le coefficient d'extinction, il approche des 25 à 0.5 THz et décroît rapidement jusqu'à 10 à 2.5 THz. Là encore, on trouve des valeurs proches de l'article de E. Pickwell-McPherson *et al* [42].

De manière générale, cette décroissance lente entre 30 et 10 pour l'indice de réfraction et entre 25 et 5 pour l'indice d'extinction entre 0.5 et 6 THz est similaire pour tous les films de PEDOT/PSS que nous avons étudiés.

Conductivité complexe

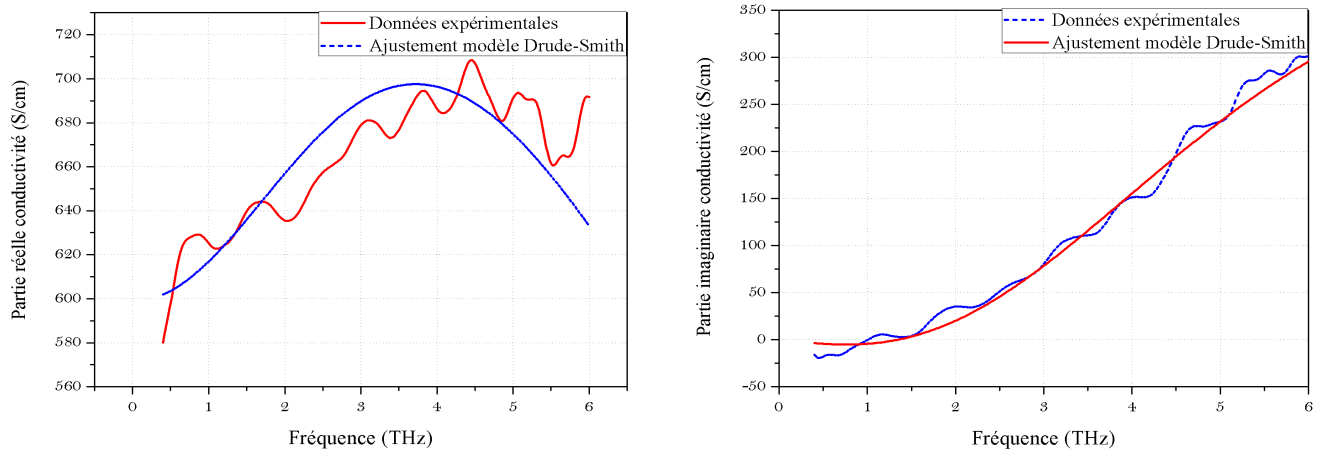


FIGURE 4.4 – a) Partie réelle de la conductivité d'un film de PEDOT/PSS, d'épaisseur 500 nm déposé sur PEHD. Ajustement effectué à partir du modèle de Drude-Smith. b) Partie imaginaire de la conductivité de ce même film. Ajustement également effectué à partir du modèle de Drude-Smith.

Après avoir obtenu l'indice de réfraction complexe, la conductivité s'en déduit par la relation

$$\tilde{\sigma} = i\epsilon_0\omega(\epsilon_\infty - \tilde{n}^2). \quad (4.1)$$

Pour la valeur de ϵ_∞ , nous avons pris l'indice de réfraction du PEDOT/PSS dans le domaine visible, $n_\infty^{\text{PSS}} = 1.25$.

On obtient alors les courbes des figures 4.4 a) et b).

La partie réelle de la conductivité croît rapidement entre 0.5 et 4 THz puis stagne par la suite et atteint 670 S/cm à 6 THz.

Par contre, pour la partie imaginaire, la tendance est inversée, elle stagne légèrement entre 0.5 et 2 THz avec une valeur négative puis croît continument sur le reste de la plage des fréquences considérées pour atteindre 300 S/cm. Si on se rappelle les modèles de conductivité présentés en chapitre 2, avec ce polymère, on est plus dans le cas du modèle de Drude-Smith avec un coefficient c_1 proche de -0.5 où la partie imaginaire possède des valeurs négatives pour les basses fréquences.

Ajustement avec le modèle de Drude-Smith Nous avons ajusté ces données expérimentales avec le modèle de Drude-Smith. Il est représenté sur les courbes des figures 4.4 a) et b). Les ajustements sont très corrects. Il y a quelques problèmes pour la partie réelle pour les hautes fréquences. Seulement, pour des fréquences au-delà de 4.5 – 5 THz, on se trouve en limite de détection et on résout donc mal ces points de mesures. Par contre, la partie imaginaire est très bien ajustée.

Les paramètres du modèle de Drude-Smith correspondant à cet ajustement sont reportés dans le tableau 4.1. On remarque que le coefficient c_1 vaut -0.52 . Ainsi, il semble y avoir une compétition entre le modèle de Drude qui décrit des porteurs de charge libres avec $c_1 = 0$ et la partie de Smith qui décrit des porteurs de charge, cette fois-ci, “piégés”, avec $c_1 \neq 0$. Il est d’ailleurs important de préciser que l’accord entre notre mesure de la conductivité d.c. et celle effectuée au LCPO par la méthode des quatre points est excellent.

On peut donc en conclure que dans le PEDOT/PSS la conductivité intrinsèque est donnée par un ensemble de porteurs de charge “quasi-libres”. Il doit y avoir des effets intrinsèques au matériau qui contraignent les porteurs de charge à être soit localisés, soit rétrodiffusés. Les valeurs trouvées pour ω_p , γ et σ_{dc} sont cohérentes avec celle de McPherson *et al.*. Notre valeur de γ est peut-être même plus fiable car déterminée avec une impulsion de spectre plus large que celle utilisée par ces auteurs. Par contre, pour un pourcentage de DMSO similaire, nous trouvons un c_1 deux fois plus important avec nos échantillons et notre système expérimental.

| | Paramètres | | |
|--------------------|-----------------------|---------------------|-------|
| Échantillons | $\omega_p/2\pi$ (THz) | $\gamma/2\pi$ (THz) | c_1 |
| PEDOT/PSS (500 nm) | 117.2 | 6.1 | -0.5 |

| | Paramètres | | | |
|--------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Échantillons | N (10^{20} /cm ³) | μ (cm ² /V · s) | σ_{dc}^{LOMA} (S/cm) | σ_{dc}^{LCPO} (S/cm) |
| PEDOT/PSS (500 nm) | 5.7 | 6.6 | 598.1 | 594 |

TABLEAU 4.1 -Paramètres du modèle de Drude-Smith ajustés aux données expérimentales obtenues et représentées sur la figure 4.4. La valeur de σ_{dc} du LCPO a été obtenue par la méthode des quatre points.

Ajustement avec le modèle de Dyre Suite à ce qui a été dit au chapitre 2 sur le modèle de Dyre, on peut remarquer que ce modèle pourrait très bien être ajusté aux données expérimentales de la conductivité. On a donc testé un ajustement avec ce modèle et le résultat est représenté sur la figure 4.5. On étudie le même film que lors de l’ajustement avec le modèle de Drude-Smith, donc les données expérimentales sont les mêmes. Seul l’ajustement change. Dans ce cas, on voit que l’ajustement de la partie réelle de la conductivité est un peu compliquée surtout pour les hautes fréquences, comme pour l’ajustement par le modèle de Drude-Smith mais en moins bien, alors que la partie imaginaire est mieux ajustée, ce qui laisse tout de même présager que le modèle choisi est correct.

Les paramètres obtenus sont présentés dans le tableau 4.2. Si on observe les paramètres, premièrement on remarque que la fraction volumique f est beaucoup plus grande que celle mesurée par l’équipe du LCPO (13 %), qui est donnée au début du chapitre précédent. Ensuite, la valeur de ω_p est comparable à celle trouvée par le modèle de Drude-Smith. Enfin, ici la valeur de γ est plus grande que celle trouvée par le modèle de Drude-Smith

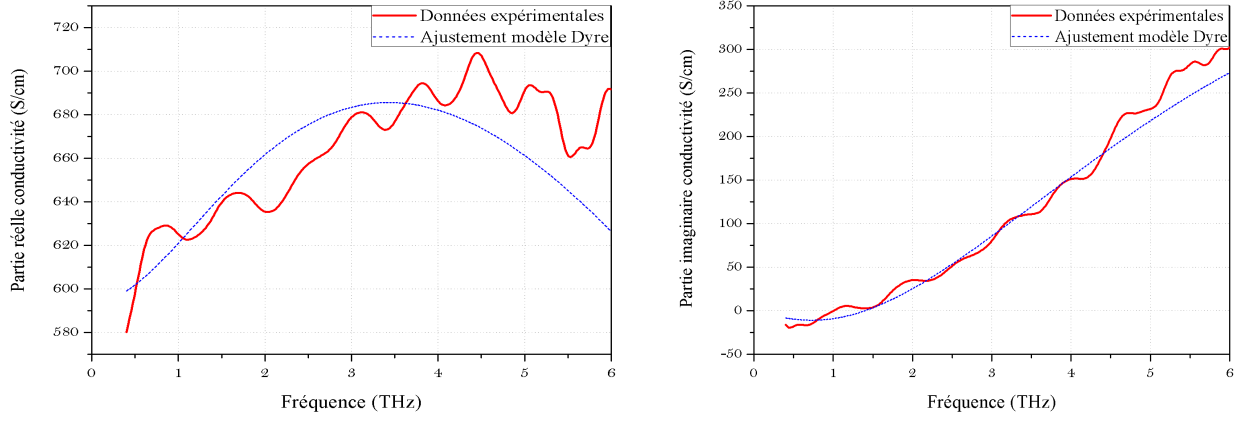


FIGURE 4.5 – a) Partie réelle de la conductivité d’un film de PEDOT/PSS, d’épaisseur 500 nm déposé sur PEHD. Ajustement effectué à partir du modèle de Dyre. b) Partie imaginaire de la conductivité de ce même film. Ajustement également effectué à partir du modèle de Dyre.

parce qu’avec le modèle de Dyre, les deux contributions à la conduction, sont bien séparées alors qu’avec le modèle de Drude-Smith, la séparation n’est pas aussi nette. Ainsi, la valeur de γ trouvée ici correspond vraiment à un modèle de porteurs libres contrairement au modèle de Drude-Smith. Ce qui se traduit forcément par un temps de diffusion $\tau = 1/\gamma$ plus grand.

Il y a deux raisons possibles à cette surestimation de la valeur de f par notre ajustement : (i) la mesure de f effectuée au LCPO, basée sur des mesures d’AFM, ne sonde que l’état de surface de l’échantillon. Ainsi, elle ne nous dit pas réellement comment sont réparties les zones conductrices et non conductrices en volume. (ii) Comme dit au chapitre 2, le grand nombre de paramètres ajustables pour le modèle de Dyre rend difficile l’extraction précise de σ_{dc} et de f . Une solution serait de pouvoir trouver certains paramètres par d’autres méthodes pour accroître la certitude sur les valeurs des autres.

Néanmoins, si on suppose que la valeur de f que nous avons obtenu par l’ajustement est correcte, alors cela signifie que la contribution due au modèle de Drude semble bien plus importante que celle due à l’effet tunnel. Ceci peut paraître en contradiction avec les conclusions données par le modèle de Drude-Smith dans la sous-section précédente mais il faut tout de même voir que la valeur de la conductivité d.c. associée à l’effet tunnel est bien plus faible (presque 3 fois moindre) que celle associée au modèle de Drude. Ainsi, la grande valeur de f est bien contrebalancée par celle-ci et, finalement, la conductivité d.c. du modèle de Dyre dans son ensemble est très proche de celle mesurée au LCPO. On rappelle que dans ce modèle, les différentes conductivités d.c. sont reliées par la relation :

$$\frac{1}{\sigma_{dc}} = \frac{f}{\sigma_{dc}^{\text{Drude}}} + \frac{1-f}{\sigma_{dc}^{\text{tunnel}}}. \quad (4.2)$$

Ainsi, une faible valeur de conductivité d.c. contribue plus à la conductivité totale qu’une valeur importante.

| Échantillons | Paramètres | | | |
|--------------------|-----------------------|---------------------|---------------|---------|
| | $\omega_p/2\pi$ (THz) | $\gamma/2\pi$ (THz) | τ_t (ps) | f (%) |
| PEDOT/PSS (500 nm) | 112.7 | 9.7 | 0.1 | 87.8 |

| Échantillons | Paramètres | | | |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | $\sigma_{dc}^{\text{Drude}}$ (S/cm) | $\sigma_{dc}^{\text{tunnel}}$ (S/cm) | $\sigma_{dc}^{\text{LOMA}}$ (S/cm) | $\sigma_{dc}^{\text{LCPO}}$ (S/cm) |
| PEDOT/PSS (500 nm) | 728.2 | 252.9 | 592.6 | 594 |

TABLEAU 4.2 - Paramètres du modèle de Dyre ajustés aux données expérimentales obtenues et représentées sur la figure 4.5.

4.2.2 PEDOT/PSTFSIK

Traces temporelles

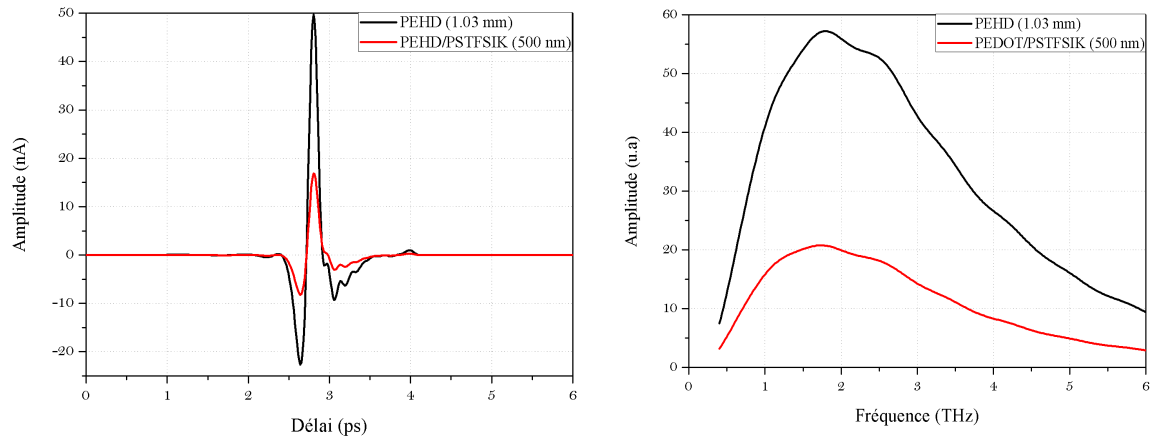


FIGURE 4.6 – Figure de gauche : Traces temporelles du substrat PEHD d'épaisseur 1.03 mm (en noir) et d'un film de PEDOT/PSTFSIK, d'épaisseur 500 nm (en rouge), déposé sur PEHD. Figure de droite : Module du spectre de ces mêmes matériaux.

Pour le PEDOT/PSTFSIK, la trace temporelle est tracée sur la figure de gauche de la figure 4.6. Comme pour le PEDOT/PSS, le film fait 500 ± 50 nm et il a été déposé sur du PEHD d'épaisseur 1 ± 0.1 mm.

En comparaison avec le PEDOT/PSS, on remarque que le PEDOT/PSTFSIK absorbe moins le rayonnement THz.

La largeur d'une impulsion THz qui a traversé le film de PEDOT/PSTFSIK, puis le substrat, est aussi d'environ 300 fs.

Comme pour le PEDOT/PSS, des oscillations apparaissent après la trace temporelle.

Sur la figure de droite de la figure 4.6, on a tracé le module des spectres du PEHD et du PEDOT/PSTFSIK sur la plage fréquentielle considérée.

Transmission

Le rapport des spectres nous donnent la fonction de transmission du PEDOT/PSTFSIK. Là encore, la variation est faible. Seulement 12 % d'écart entre 0.5 et 6 THz.

Indice de réfraction complexe

Les courbes tracées sur la figure 4.8 a) et b) montrent l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du film de PEDOT/PSTFSIK d'épaisseur 500 nm.

Pour la partie réelle de l'indice de réfraction, on observe qu'il vaut 20 à 0.5 THz, soit moins que le PEDOT/PSS. Par contre, il diminue toujours de moitié lorsqu'on approche des 2.5 THz.

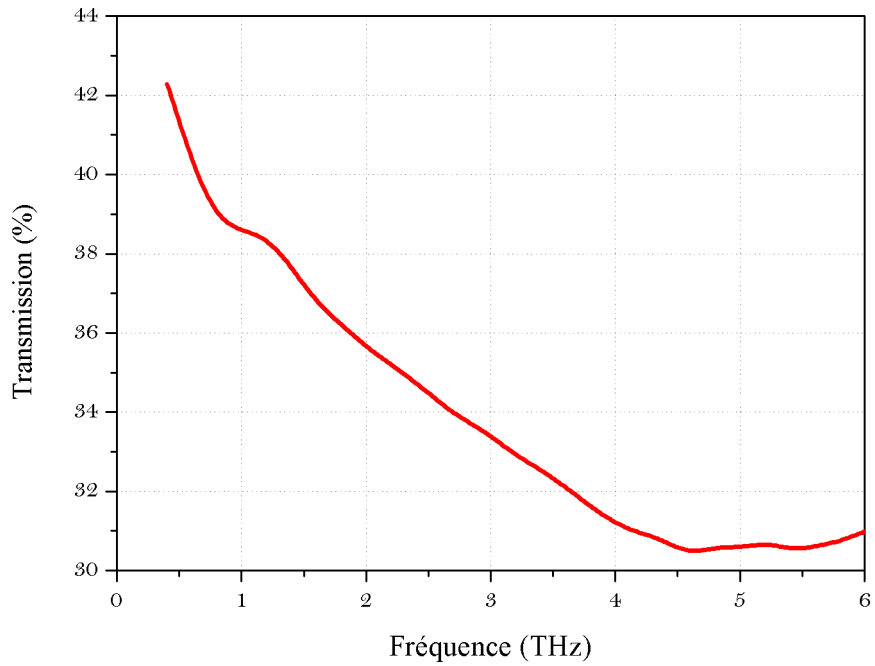


FIGURE 4.7 – Module de la fonction de transmission du PEDOT/PSTFSIK dans le domaine THz.

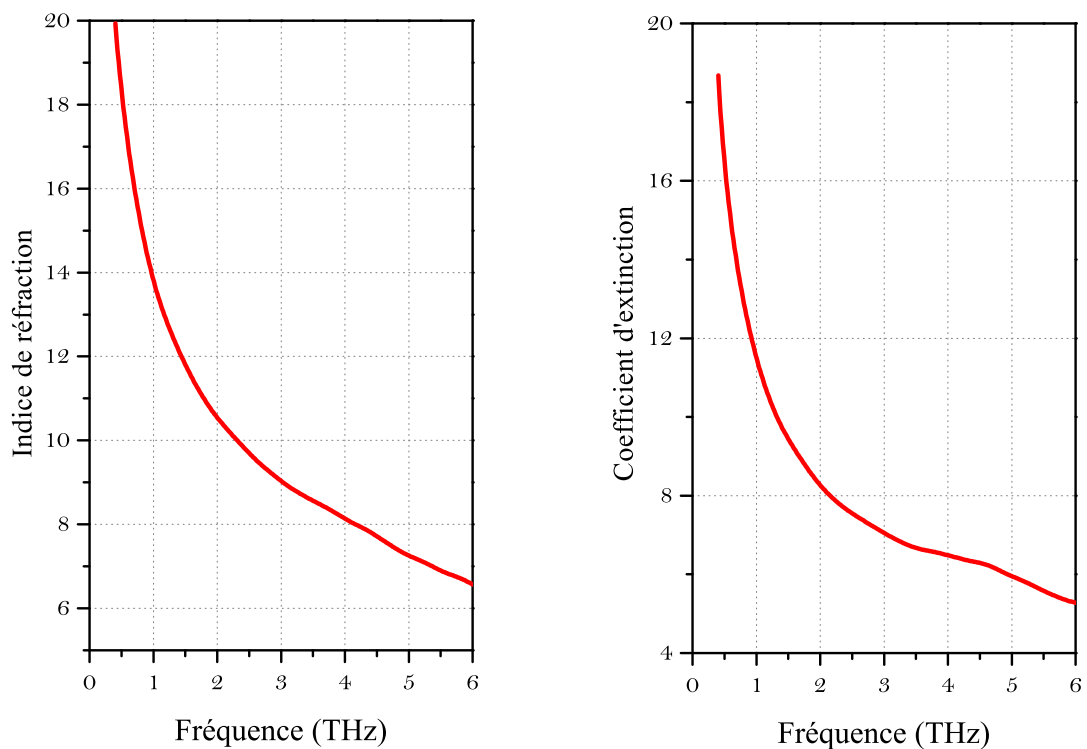


FIGURE 4.8 – a) Indice de réfraction du film de PEDOT/PSTFSIK, d'épaisseur 500 nm, déposés sur PEHD. b) Coefficient d'extinction du même film.

Pour le coefficient d'extinction, il vaut 19 à 0.5 THz et décroît jusqu'à 5 pour une fréquence de 6 THz.

De manière générale, cette décroissance lente entre 20 et 6 pour l'indice de réfraction

et entre 20 et 5 pour le coefficient d'extinction entre 0.5 et 6 THz est similaire pour tous les films de PEDOT/PSTFSIK que nous avons étudiés.

On voit donc que comparé au PEDOT/PSS, le PEDOT/PSTFSIK possède un indice de réfraction et un indice d'extinction dans le domaine THz légèrement plus faible.

Conductivité complexe

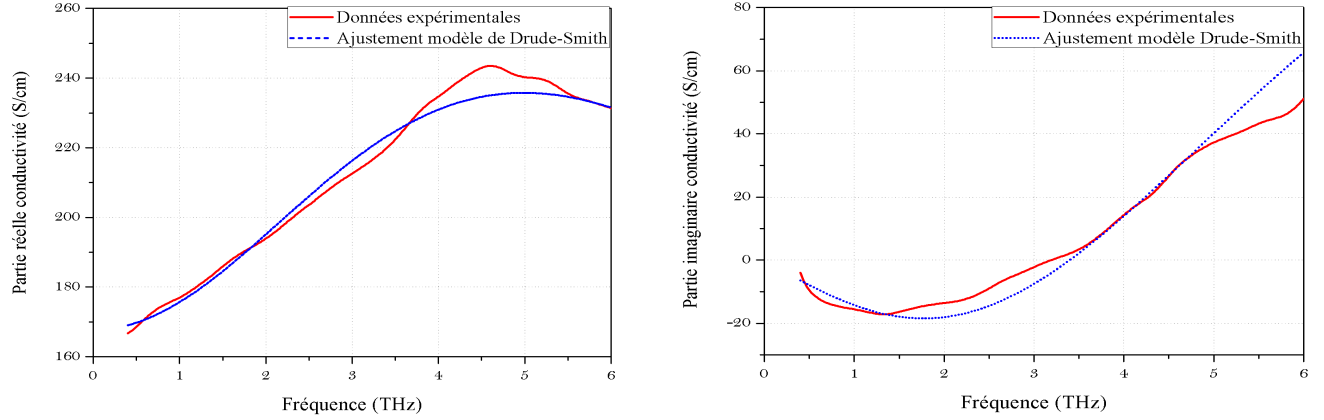


FIGURE 4.9 – a) Partie réelle de la conductivité d'un film de PEDOT/PSTFSIK, d'épaisseur 500 nm déposé sur PEHD. Ajustement effectué par le modèle de Drude-Smith. b) Partie imaginaire de la conductivité de ce même film. Ajustement également effectué par le modèle de Drude-Smith.

On utilise de nouveau (4.1) pour en déduire la conductivité complexe à partir de l'indice de réfraction complexe. Cette fois-ci, on ne connaît pas la valeur de ϵ_∞ , on la déduira donc des ajustements avec le modèle de Drude-Smith. On obtient alors les figures 4.9 a) et b).

La partie réelle croît lentement jusqu'à environ 5 THz, puis elle décroît lentement en limite de détection. Contrairement au PEDOT/PSS où la conductivité atteignait 680 S/cm, ici, elle atteint difficilement 250 S/cm.

C'est toujours le comportement inverse pour la partie imaginaire qui décroît entre 0.5 et 2 THz sous l'axe des abscisses, puis croît continument par la suite. Si on se réfère aux modèles de conductivité présentés en chapitre 2, comme pour le PEDOT/PSS, on est plus dans le cas du modèle de Drude-Smith avec un coefficient c_1 proche de -0.5 où la partie imaginaire présente des valeurs négatives pour les basses fréquences.

Ajustement par le modèle de Drude-Smith On a donc procédé à un ajustement de ces données expérimentales avec le modèle de Drude-Smith, qui est représenté en trait bleu sur les figures 4.9 a) et b). Les ajustements sont corrects.

Les paramètres issus de l'ajustement sont donnés dans le tableau 4.3.

On remarque qu'effectivement, le coefficient c_1 est proche de -0.5 . Les conclusions que nous avons données pour le PEDOT/PSS s'appliquent donc encore ici. La seule différence vient de la conductivité d.c qui est bien plus faible que dans le cas du PEDOT/PSS. D'ailleurs, la valeur mesurée au LCPO confirme celle que nous avons obtenue.

| Échantillons | Paramètres | | |
|------------------------|-----------------------|---------------------|-------|
| | $\omega_p/2\pi$ (THz) | $\gamma/2\pi$ (THz) | c_1 |
| PEDOT/PSTFSIK (500 nm) | 73.9 | 6.8 | -0.6 |

| Échantillons | Paramètres | | | |
|------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | N (10^{20} /cm ³) | μ (cm ² /V · s) | σ_{dc}^{LOMA} (S/cm) | σ_{dc}^{LCPO} (S/cm) |
| PEDOT/PSTFSIK (500 nm) | 2.3 | 4.6 | 167.9 | 176 |

TABLEAU 4.3 -Paramètres du modèle de Drude-Smith ajustés aux données expérimentales obtenues et représentées sur la figure 4.9.

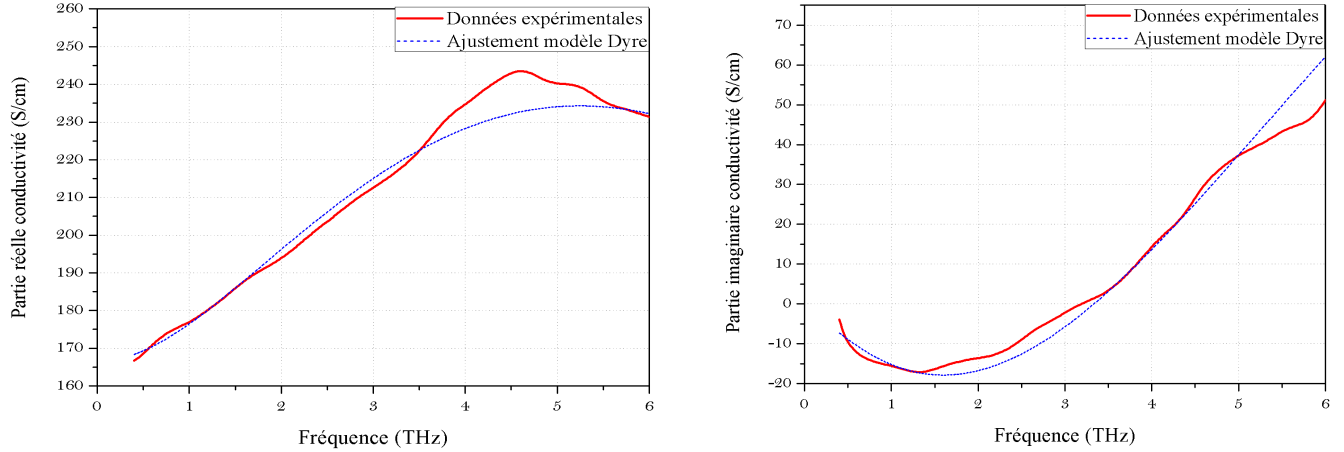


FIGURE 4.10 – a) Partie réelle de la conductivité d’un film de PEDOT/PSTFSIK, d’épaisseur 500 nm (en bleu) déposé sur PEHD. Ajustement effectué par le modèle de Dyre. b) Partie imaginaire de la conductivité de ce même film. Ajustement également effectué par le modèle de Dyre.

Ajustement par le modèle de Dyre De la même façon que pour le PEDOT/PSS, un ajustement par le modèle de Dyre est également possible. Celui-ci est présenté sur la figure 4.10. Contrairement au PEDOT/PSS où l’ajustement de la partie réelle de la conductivité n’est pas très convainquant, pour le PEDOT/PSTFSIK, les ajustements sont très propres et semblent très similaires aux ajustements par le modèle de Drude-Smith.

Les paramètres obtenus sont donnés dans le tableau 4.4.

On retrouve une valeur de f bien plus importante que celle mesurée au LCPO par AFM. Il est important de noter aussi que, contrairement au PEDOT/PSS où la conductivité d.c associée à l’effet tunnel était bien plus faible que celle associée au modèle de Drude, dans le cas du PEDOT/PSTFSIK ces deux quantités ont des valeurs similaires. Ceci donne une raison possible pour laquelle le PEDOT/PSTFSIK conduit moins bien que le PEDOT/PSS. De plus, la valeur de f est tout de même plus faible que celle que nous avons trouvé pour le PEDOT/PSS. Ainsi, dans le cas du PEDOT/PSTFSIK, la contribution de la conduction par effet tunnel est plus importante que dans le cas du PEDOT/PSS où la prédominance est donnée à une conduction de type Drude.

| Échantillons | Paramètres | | | |
|------------------------|-----------------------|---------------------|---------------|---------|
| | $\omega_p/2\pi$ (THz) | $\gamma/2\pi$ (THz) | τ_t (ps) | f (%) |
| PEDOT/PSTFSIK (500 nm) | 57.07 | 8.99 | 0.11 | 62.69 |

| Échantillons | Paramètres | | | |
|--------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | σ_{dc}^{Drude} (S/cm) | σ_{dc}^{tunnel} (S/cm) | σ_{dc}^{LOMA} (S/cm) | σ_{dc}^{LCPO} (S/cm) |
| PEDOT/PSS (500 nm) | 201.4 | 128.9 | 166.5 | 176 |

TABLEAU 4.2 -Paramètres du modèle de Dyre ajustés aux données expérimentales obtenues et représentées sur la figure 4.10.

4.3 Spectroscopie pompe optique-sonde THz

4.3.1 PEDOT/PSS

Changement de champ THz

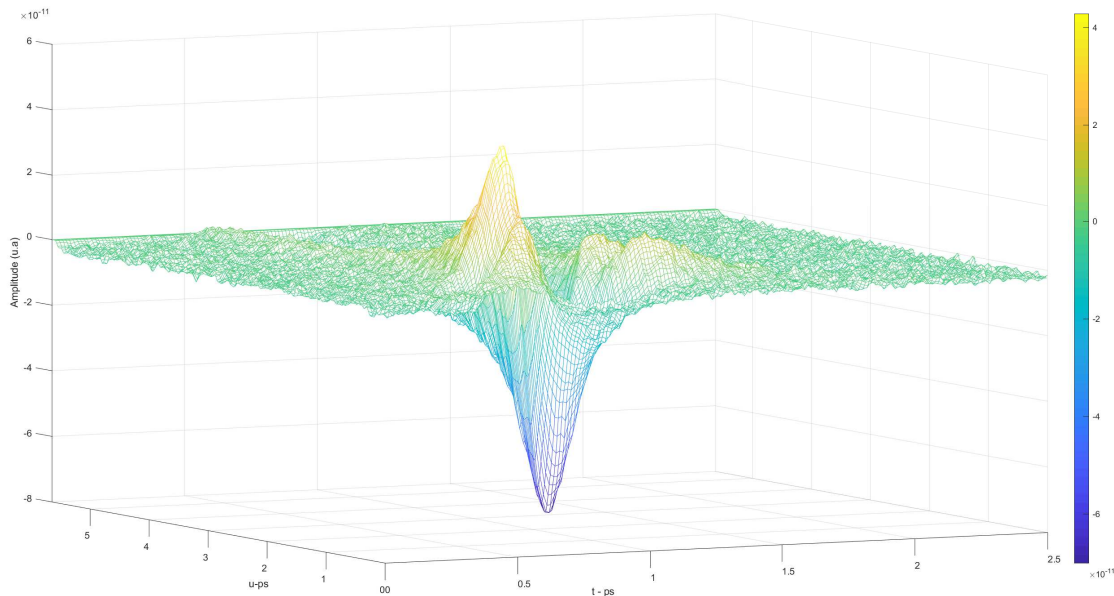


FIGURE 4.11 – Changement de champ électrique THz pour le PEDOT/PSS.

Après avoir obtenu et étudié la conductivité intrinsèque des polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK dans le domaine THz via la spectroscopie THz dans le domaine temporel, on s'intéresse ici à la spectroscopie OPTP de ces mêmes matériaux. Comme expliqué dans les deux chapitres précédents, dans ce travail, on a effectué la projection orthogonale directement au niveau expérimental grâce à une refonte d'un programme LabView. Pour le PEDOT/PSS, par exemple, on obtient une carte à trois dimensions comme tracée sur la figure 4.11 qui représente le changement de champ électrique $\Delta E(t, u)$ induit par la pompe optique en fonction des délais t et u , où on rappelle que $u = t + t_{pp}$ avec t_{pp} le délai entre l'impulsion THz et l'impulsion femtoseconde à 1200 nm et d'énergie 15 μJ . Sur cette figure, on remarque que pour une valeur de u , suivant les t croissants, l'allure de ΔE est similaire à une impulsion THz mais avec un signe opposé. On remarque également plusieurs creux sur la pente positive pour les t proches de 0.5 ps lorsqu'on se rapproche du minimum. Nous n'avons pas encore clairement pu expliquer à quoi sont dues ces chutes brutales de ΔE . Peut-être est-ce un artefact de l'expérience ou alors il est possible que ce soit le signe d'un phénomène transitoire qui apparaît suite à la création de porteurs par l'impulsion pompe. Il est important de noter que vu qu'on mesure un changement de champ THz, ΔE négatif pour un t donné signifie que l'amplitude du champ THz diminue pour le même t . On voit d'ailleurs que l'amplitude de ΔE est en 10^{-11} A soit deux ordres de grandeur en-dessous du champ THz $E(t)$ mesuré en spectroscopie THz-TDS. Finalement, pour un t donné, l'évolution de ΔE en fonction de u fait apparaître une décroissance exponentielle, signe d'une relaxation de l'échantillon après photoexcitation. On étudiera cette relaxation dans la section suivante. Enfin, on peut remarquer que le minimum de ΔE n'est pas au même délai que le maximum de E

en spectroscopie THz-TDS. Ce décalage est la signature d'une réponse non instantanée de l'échantillon.

De plus, à ce stade, il est important de préciser qu'à notre connaissance aucune expérience de spectroscopie pompe optique-sonde THz n'a été effectuée sur le PEDOT/PSS ou le PEDOT/PSTFSIK.

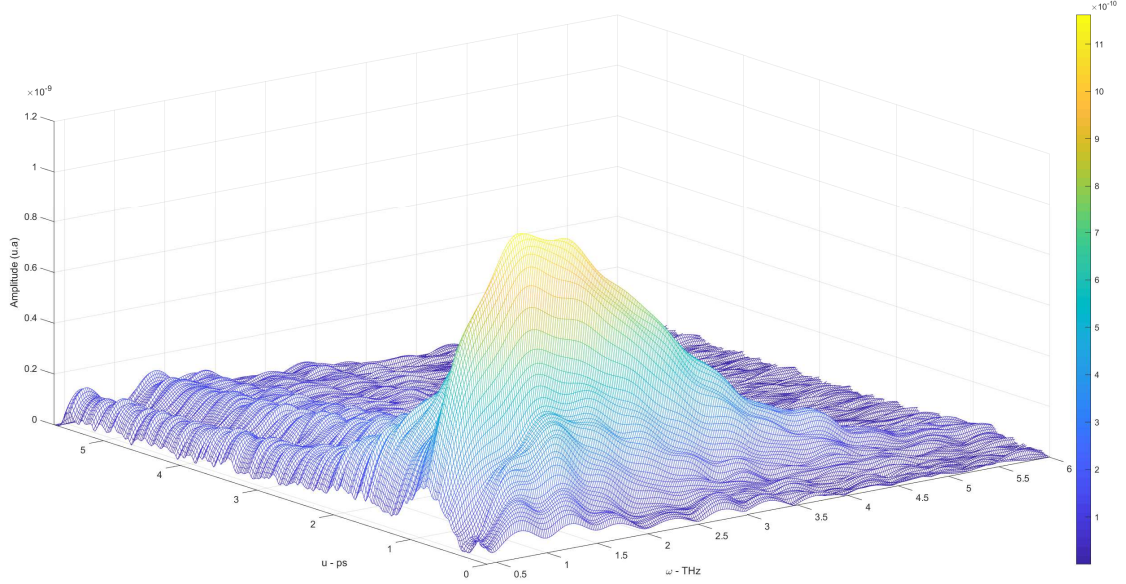


FIGURE 4.12 – Module de la transformée de Fourier du changement de champ THz pour le PEDOT/PSS.

Après avoir effectué une transformation de Fourier sur la variable t , on obtient le changement de champ électrique $\Delta\tilde{E}(\omega, u)$ en fonction de la variable ω et de u comme représenté sur la figure 4.12. On remarque que la forme de cette courbe suivant ω est très similaire à ce qu'on obtient en spectroscopie THz-TDS. Suivant u , on voit toujours la décroissance exponentielle.

Changement de conductivité

Suivant la formule (2.85) du chapitre 2, à savoir

$$\Delta\tilde{\sigma}(\omega, u) = -\frac{\epsilon_0 c (1 + \tilde{n}_s)}{\ell} \frac{\Delta T(\omega, u)}{T(\omega)}, \quad (4.3)$$

on peut extraire directement le changement de conductivité puisque

$$\frac{\Delta T(\omega, u)}{T(\omega)} = \frac{\Delta\tilde{E}(\omega, u)}{\tilde{E}(\omega)}, \quad (4.4)$$

simplement en divisant $\Delta\tilde{E}(\omega, u)$ par $\tilde{E}(\omega)$ qui est la transformée de Fourier du champ électrique qui a traversé l'échantillon substrat+film, en l'absence de pompe, en spectroscopie THz dans le domaine temporel. On obtient la figure 4.13. Pour la partie réelle, elle est maximale à basse fréquence puis décroît lentement lorsqu'on va vers les hautes fréquences.

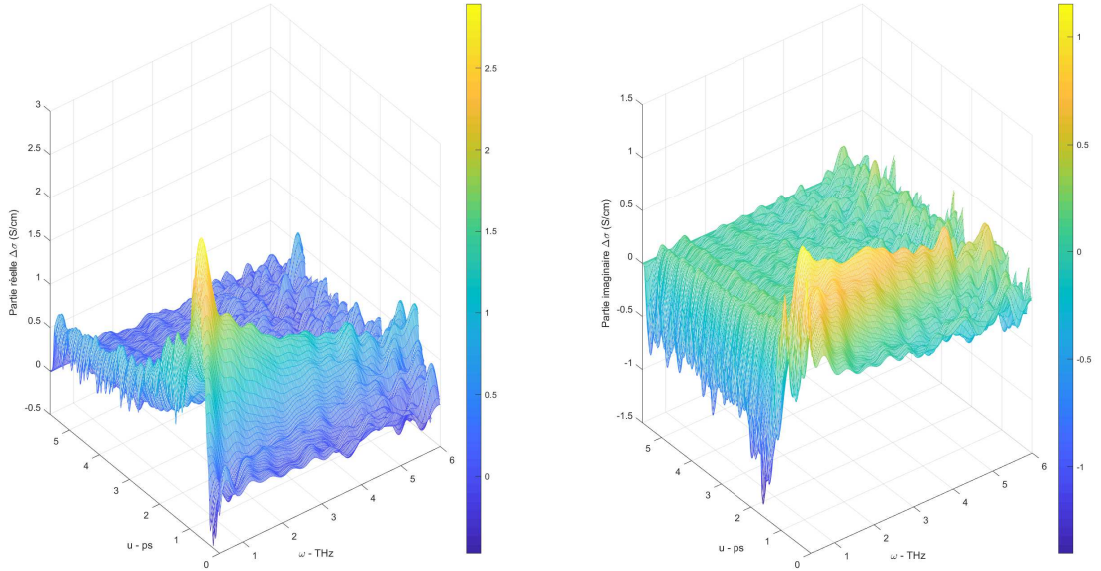


FIGURE 4.13 – Changement de conductivité pour le PEDOT/PSS.

La partie imaginaire, quant à elle, est négative à basse fréquence puis augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale à 1.5 THz avant de décroître très lentement par la suite. Suivant u , la décroissance est toujours présente. Si on compare avec la figure 4.4, on s'aperçoit que ce changement de conductivité est de l'ordre de quelques pourcents de la conductivité intrinsèque du PEDOT/PSS. On est donc en régime perturbatif.

Ajustement avec le modèle de Drude-Smith

Si on effectue des coupes pour plusieurs valeurs de u de ces courbes, on obtient la figure 4.14. Cette figure représente plusieurs coupes de la partie réelle et de la partie imaginaire de $\Delta\tilde{\sigma}(\omega, u)$ pour différentes valeurs de u indiquées sur les graphes. On a également tracé les ajustements avec le modèle de Drude-Smith par la méthode décrite au chapitre 2. On remarque que les ajustements sont propres et passent bien par les données expérimentales. Cela permet d'en déduire les valeurs de $\Delta\omega_p(u)$, $\Delta\gamma(u)$ et $\Delta c_1(u)$, à savoir les changements des coefficients du modèle de Drude-Smith en fonction du délai de la pompe optique u par rapport à l'impulsion d'échantillonnage. Les valeurs de ces quantités ont été représentées sur la figure 4.15. Sur ces graphes, on a tracé l'évolution relative de $\Delta\omega_p(u)$, $\Delta\gamma(u)$ et $\Delta c_1(u)$ par rapport aux valeurs obtenues en spectroscopie THz-TDS (données dans le tableau 4.1), en fonction de u . Comme indiqué au chapitre 2, ces paramètres sont définis par

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\omega_p(u)}{\omega_p^{TDS}} &= \frac{\omega_p^*(u) - \omega_p^{TDS}}{\omega_p^{TDS}}, \\ \frac{\Delta\gamma(u)}{\gamma^{TDS}} &= \frac{\gamma^*(u) - \gamma^{TDS}}{\gamma^{TDS}}, \\ \frac{\Delta c_1(u)}{c_1^{TDS}} &= \frac{c_1^*(u) - c_1^{TDS}}{c_1^{TDS}}.\end{aligned}$$

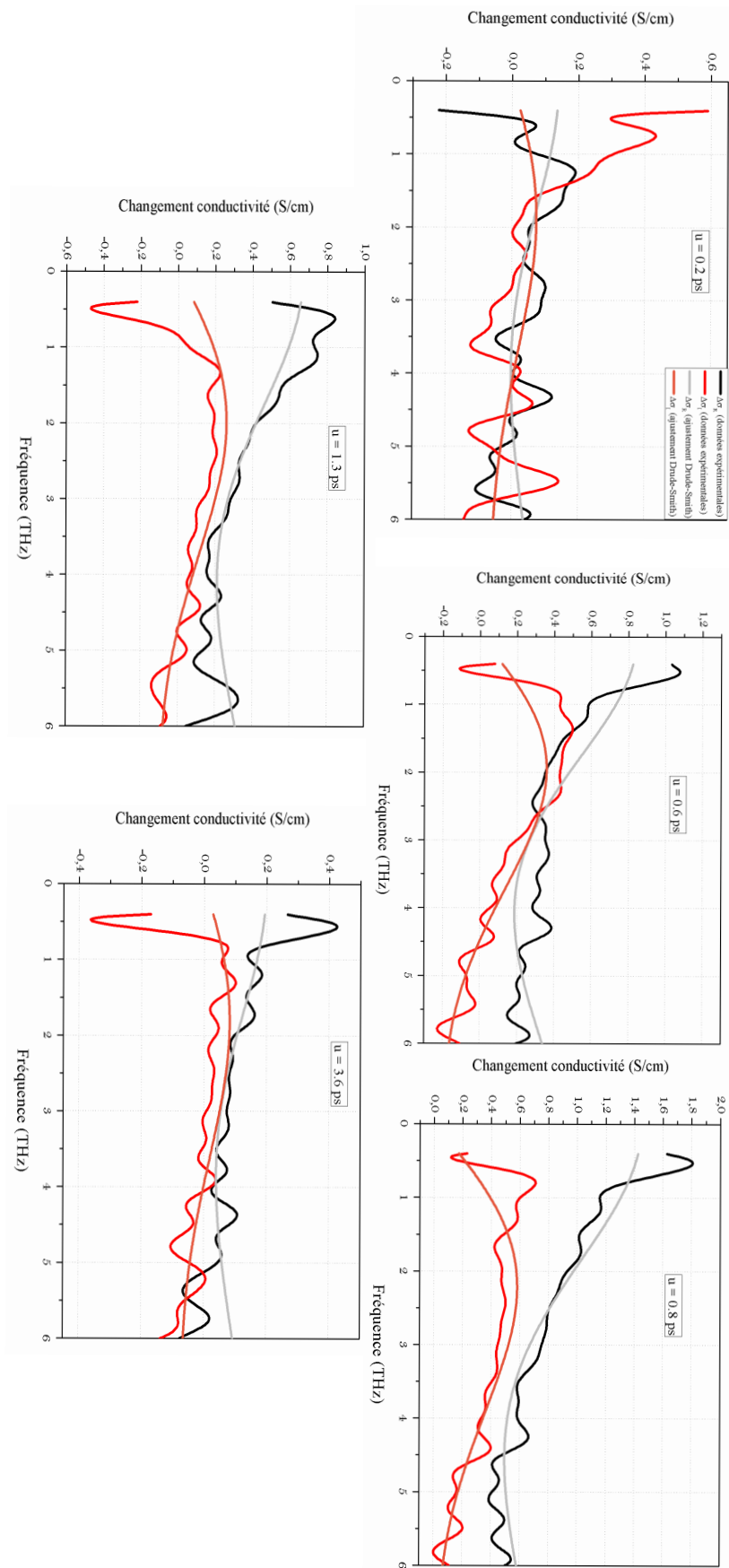


FIGURE 4.14 – Coupes du changement de conductivité pour différentes valeurs de u et ajustements par le modèle de Drude-Smith. Les valeurs de u correspondantes sont indiquées sur les graphes.

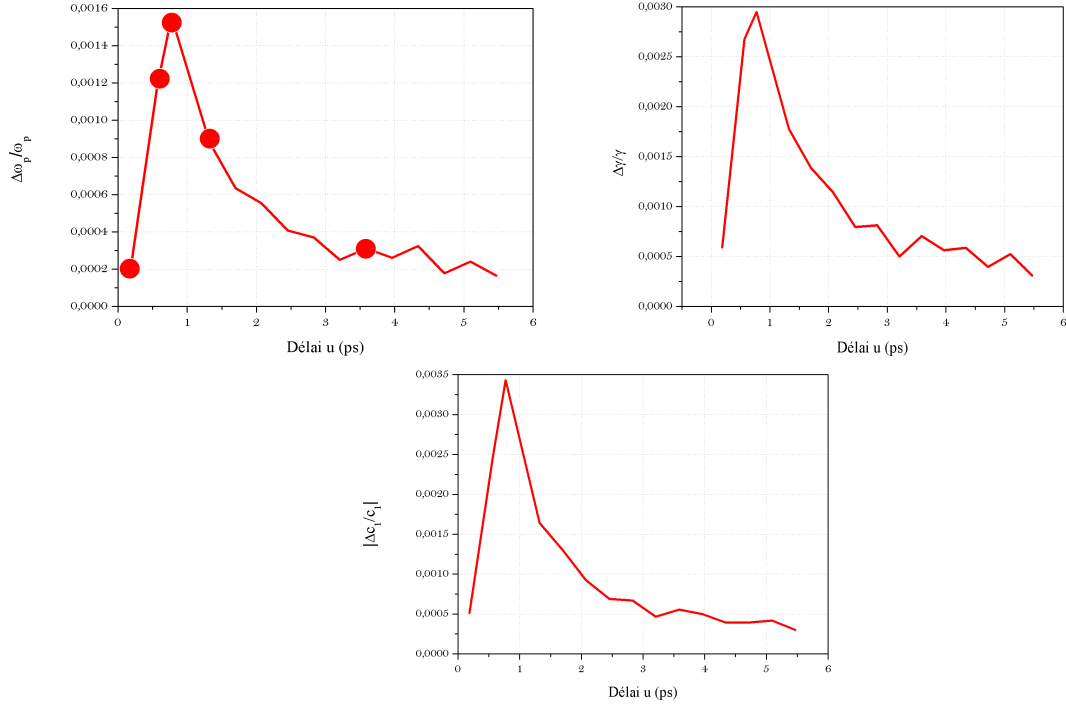


FIGURE 4.15 – Évolution relative des paramètres $\Delta\omega_p$, $\Delta\gamma$ et Δc_1 en fonction du délai u pour le PEDOT/PSS. Les positions des coupes tracées sur la figure 4.14 sont représentées par les points rouges.

Ainsi, ces graphes représentent l'écart relatif de la valeur des paramètres, par exemple ω_p lorsque l'échantillon est photoexcité par la pompe optique, $\omega_p^*(u)$, par rapport à la valeur constante de ce coefficient lorsque l'échantillon n'est pas photoexcité, ω_p^{TDS} .

Concernant les graphes, il est important de préciser que le maximum, qui se situe aux alentours de $u = 0.77$ ps, correspond au maximum de la partie réelle et de la partie imaginaire de $\Delta\tilde{\sigma}$, comme montré à la sous-section précédente.

Au chapitre 2, on a montré que $\Delta\omega_p$ est proportionnel au changement de densité de porteurs ΔN . Ainsi, l'évolution de $\Delta\omega_p/\omega_p$ en fonction de u représente le fait que lorsque l'échantillon est photoexcité, il y a création de porteurs chauds, d'où l'augmentation de $\Delta\omega_p/\omega_p$, puis une relaxation de ces porteurs après la photoexcitation, d'où la décroissance exponentielle qui suit.

$\Delta\gamma$ représente le changement du taux de collisions, où $\gamma = 1/\tau$ et τ est le temps entre deux collisions successives, donc lorsqu'il y a un nombre important de porteurs, il y a statistiquement plus de collisions entre eux possibles. Ainsi, lors de la photoexcitation, $\Delta\gamma/\gamma$ doit augmenter, ce qui est bien le cas, puis ce taux doit décroître après la photoexcitation puisque, vu que les porteurs relaxent, il y a moins de collisions potentielles.

Le même raisonnement s'applique pour Δc_1 . En effet, c_1 représente le piégeage des porteurs donc lorsqu'il y a plus de porteurs, il y a potentiellement plus de piégeages donc $\Delta c_1/c_1$ doit augmenter lors de la photoexcitation puis décroître avec une constante de temps similaire à celle de la densité de porteurs. On étudiera en détails les constantes de temps dans la section suivante.

Finalement, on remarque que tous les paramètres varient de quelques dixièmes de pourcents. Ceci est peut-être lié à ce qui a été dit précédemment, à savoir que dans le modèle de Drude-Smith, la séparation entre conduction intra- et inter-grains n'est pas tranchée comme dans le modèle de Dyre. Ainsi, ces deux mécanismes peuvent contribuer à une même hauteur dans la variation des paramètres ω_p , γ et c_1 .

Ajustement avec le modèle de Dyre

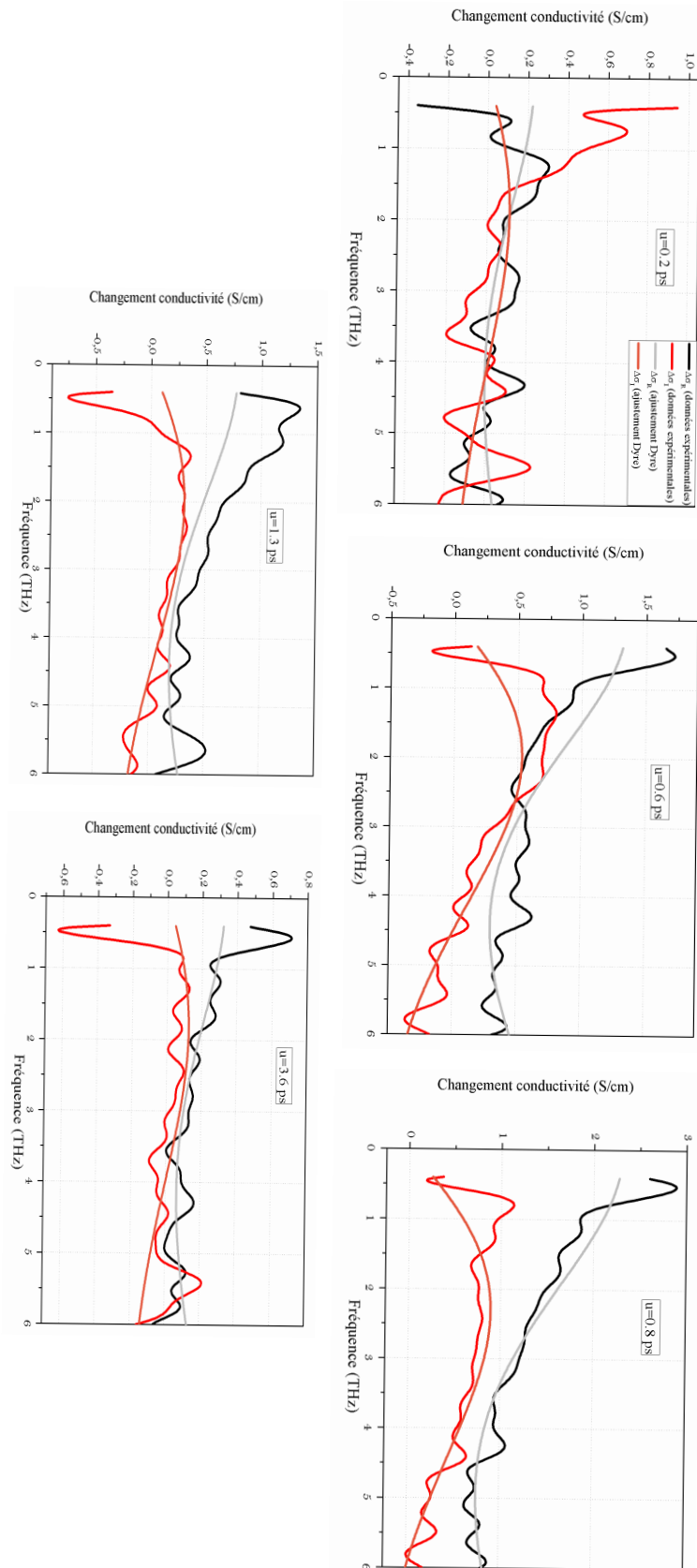


FIGURE 4.16 – Coupes du changement de conductivité pour différentes valeurs de u et ajustements par le modèle de Dyre. Les valeurs de u correspondantes sont indiquées sur les graphes.

De la même façon qu'en spectroscopie THz-TDS, nous pouvons également ajuster les

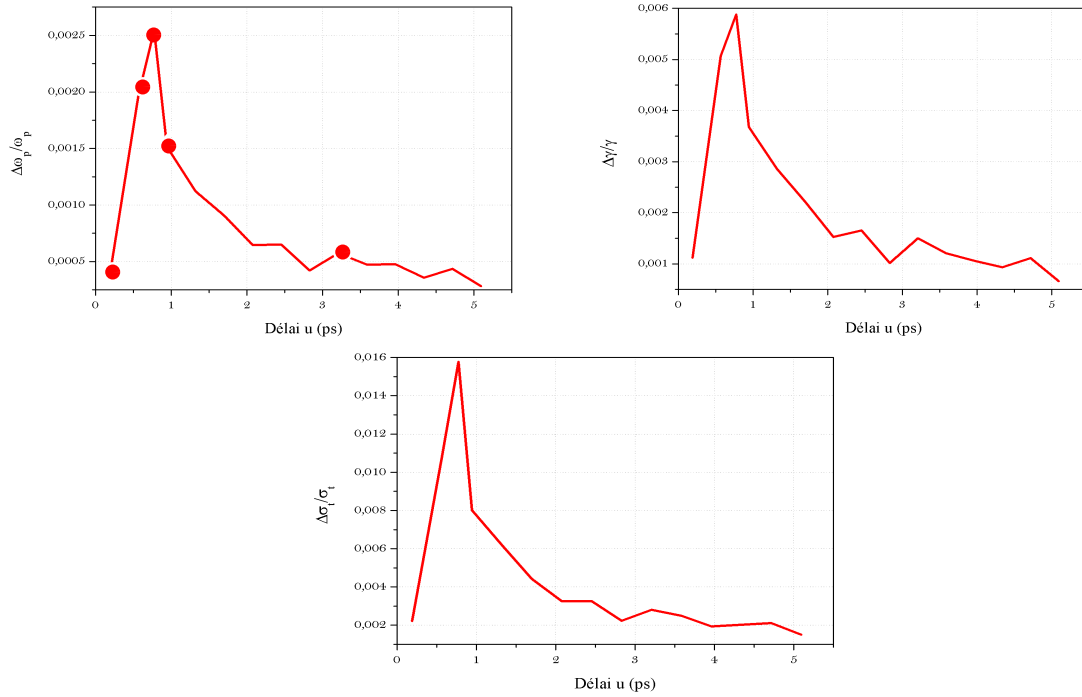


FIGURE 4.17 – Évolution relative des paramètres $\Delta\omega_p$, $\Delta\gamma$ et $\Delta\sigma_t$ en fonction du délai u pour le PEDOT/PSS. Les positions des coupes tracées sur la figure 4.16 sont représentées par les points rouges.

coupes de la photoconductivité suivant les valeurs de u à l'aide du modèle de Dyre. Pour cela, on utilise les paramètres de spectroscopie THz-TDS obtenus à la section dédiée. On obtient alors la figure 4.16. Comme dans le cas des ajustements avec le modèle de Drude-Smith, ceux-ci passent relativement bien par les données expérimentales. Cela permet d'en déduire les valeurs des changements des paramètres $\Delta\omega_p(u)$, $\Delta\gamma(u)$ et $\Delta\sigma_t(u)$. L'évolution relative de ces paramètres est représentée sur la figure 4.17. La méthodologie est la même que pour le traitement avec le modèle de Drude-Smith.

Pour comprendre ces courbes, on se réfère aux résultats obtenus pour la conductivité du PEDOT/PSS ajustée avec le modèle de Dyre en spectroscopie THz-TDS. On avait vu que la fraction volumique de zones conductrices f était proche de 100 % ce qui signifie que ce polymère conducteur est principalement composé d'un nombre restreint de zones conductrices mais chacune avec une grande superficie. Ainsi, le transport intra-grains est plus important que le transport inter-grains ici modélisé par la contribution de la conduction par effet tunnel. Or, sur la figure 4.17, on remarque que $\Delta\omega_p/\omega_p$ et $\Delta\gamma/\gamma$ ne varient que de quelques dixièmes de pourcents sur la plage de valeurs de u considérées contrairement à la quantité $\Delta\sigma_t/\sigma_t$, proportionnelle au changement relatif de la densité de porteurs qui transitent d'un grain à l'autre par effet tunnel, croît de manière importante (2 %) au moment de la photoexcitation. Ceci veut dire que le transport inter-grains est maximisé par la photoexcitation. De plus, il est important de préciser ici que vu que l'impulsion pompe permet de faire passer les porteurs d'un état d'énergie polaronique à un autre plus élevé, il est possible que l'effet tunnel, qui permet de faire passer les porteurs d'un grain à l'autre, soit plus aisé lorsque les porteurs sont dans un état polaronique excité.

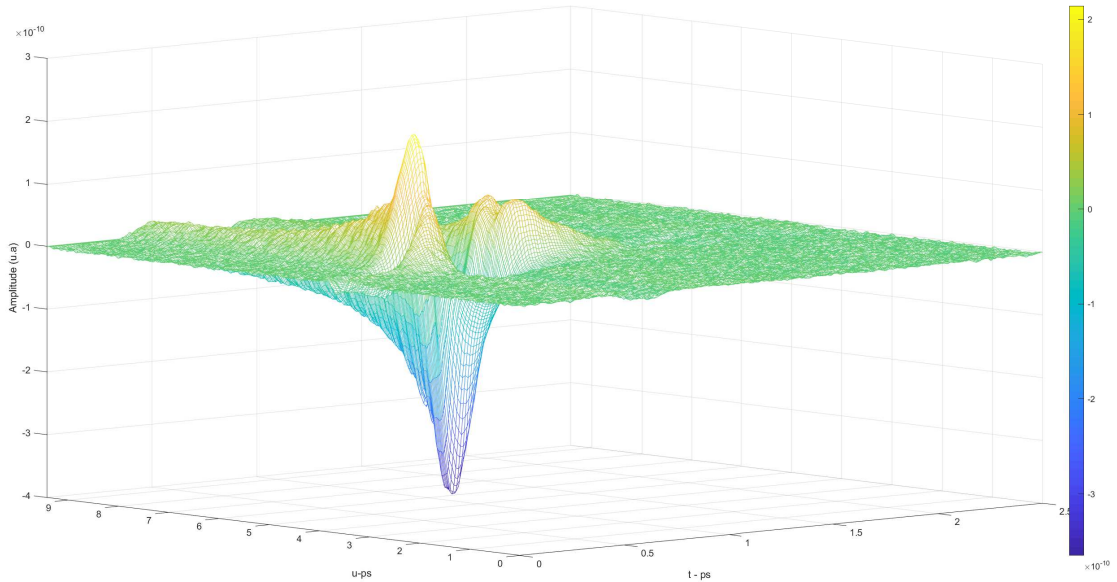


FIGURE 4.18 – Changement du champ THz pour PEDOT/PSTFSIK.

4.3.2 PEDOT/PSTFSIK

Changement du champ THz

Après avoir étudié la réponse du PEDOT/PSS, on s'intéresse maintenant à la réponse du PEDOT/PSTFSIK. Le changement de champ électrique $\Delta E(t, u)$ pour ce matériau est tracé sur la figure 4.18.

Sur cette figure, on remarque qu'on retrouve la même tendance qu'avec le PEDOT/PSS. Les creux apparaissent également pour ce polymère. La seule différence importante vient du fait que l'amplitude de ΔE pour le PEDOT/PSTFSIK est plus importante que dans le cas du PEDOT/PSS ce qui est cohérent avec le fait que l'amplitude du champ THz qui a traversé le PEDOT/PSTFSIK en THz-TDS est plus importante que celle qui a traversé le PEDOT/PSS comme représenté sur les figures 4.1 et 4.6.

De la même manière que pour le PEDOT/PSS, on effectue une transformation de Fourier sur la variable t pour obtenir le changement de champ électrique $\Delta \tilde{E}(\omega, u)$ en fonction de la variable ω et de u comme tracé sur la figure 4.19. Rien à noter de particulier pour cette figure. C'est exactement la même tendance que pour le PEDOT/PSS. On retrouve la même différence d'amplitude qu'au niveau de la spectroscopie THz-TDS.

Changement de conductivité

Pour le changement de conductivité, on obtient la figure 4.20. On remarque que contrairement au PEDOT/PSS, la partie réelle pour le PEDOT/PSTFSIK est beaucoup plus pentue entre 1 et 4 THz. Les signaux sont également beaucoup plus propres vu que l'amplitude est deux fois plus grande que celle du PEDOT/PSS. Pour la partie imaginaire, le pic à basse fréquence ne vient pas de l'échantillon, mais plutôt du processus d'extraction des données à basse fréquence comme dans le cas de la spectroscopie THz-TDS. En réalité, celle-ci est négative à basse fréquence, puis croît rapidement pour atteindre un plateau lorsqu'on va vers les hautes fréquences.

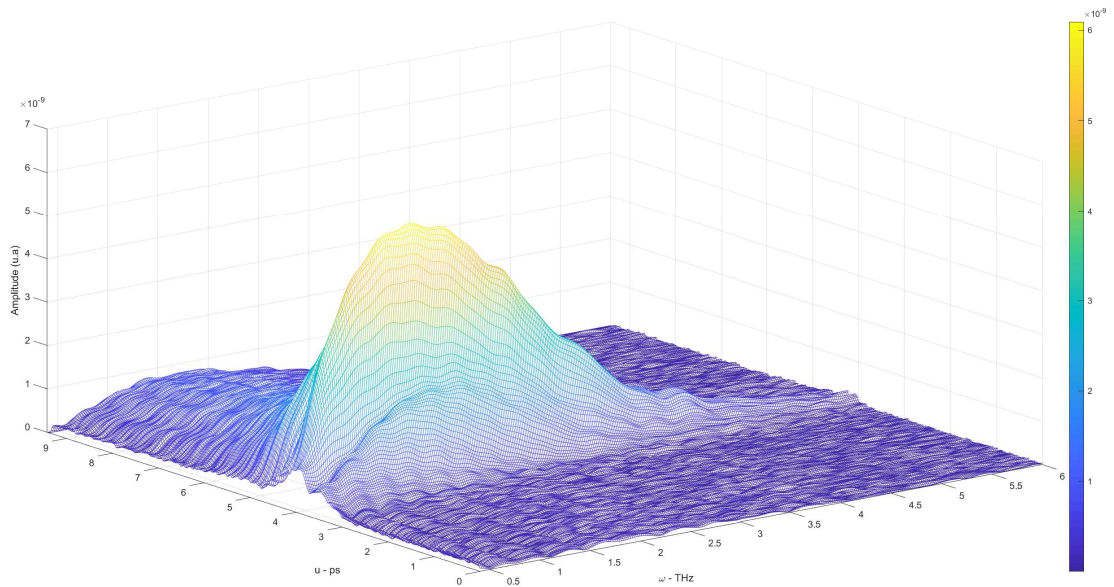


FIGURE 4.19 – Module de la transformée de Fourier du changement de champ THz pour PEDOT/PSTFSIK.

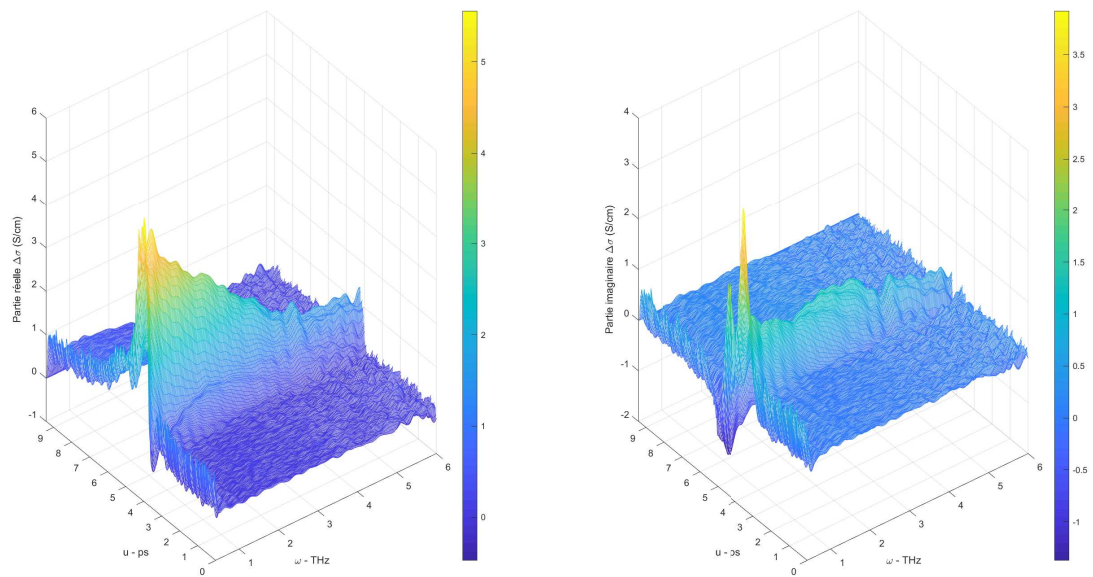


FIGURE 4.20 – Changement du champ THz pour PEDOT/PSTFSIK.

Ajustement avec le modèle de Drude-Smith

Si on effectue des coupes pour plusieurs valeurs de u de ces courbes, on obtient la figure 4.21. On remarque que de la même façon que pour le PEDOT/PSS, les ajustements par le modèle de Drude-Smith sont propres et passent bien par les données expérimentales. On en déduit les changements des paramètres tracés sur la figure 4.22. Il y a plusieurs différences notables par rapport au PEDOT/PSS. D'abord, les variations d'amplitude sont en 10^{-2} alors que pour le PEDOT/PSS elles étaient en 10^{-3} pour $\Delta\gamma/\gamma$ et $\Delta c_1/c_1$.

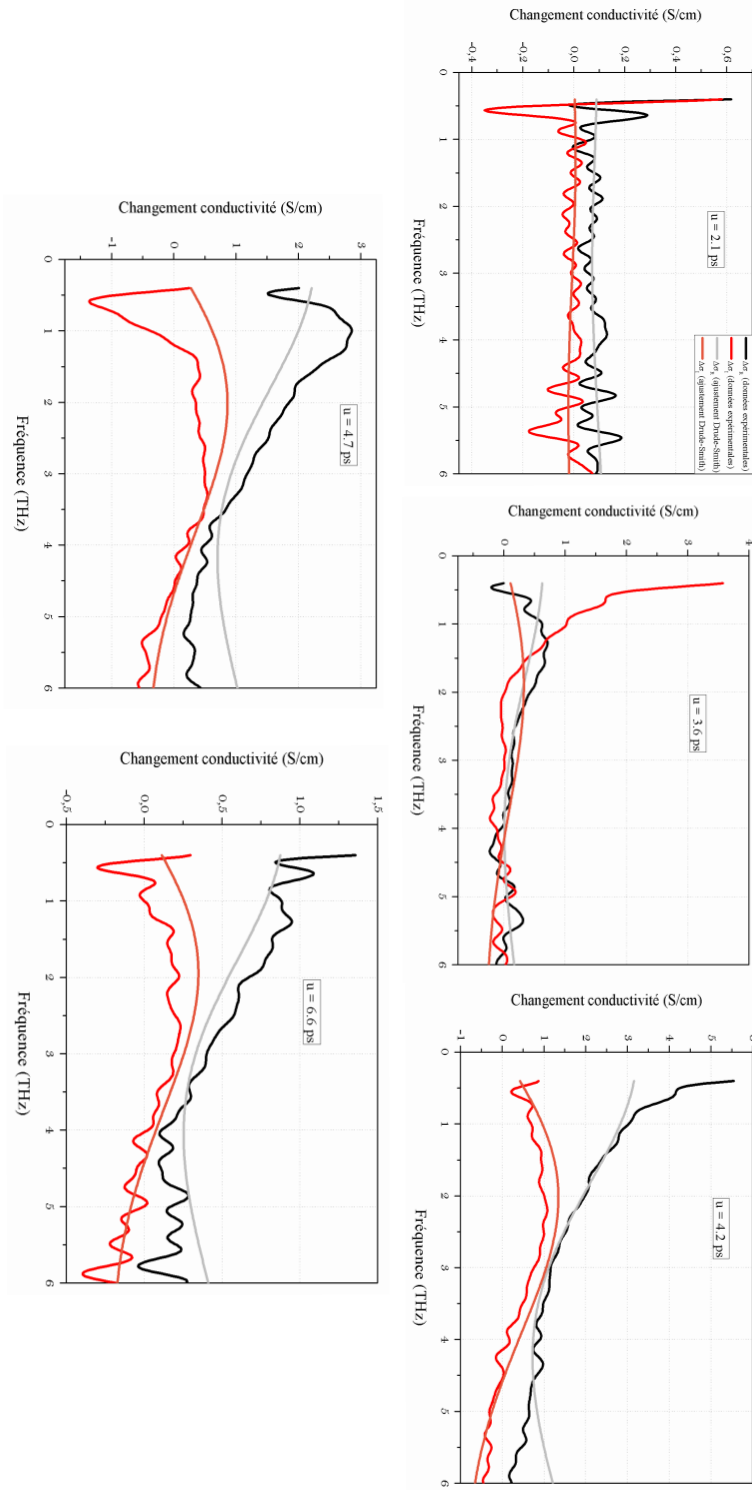


FIGURE 4.21 – Coupes du changement de conductivité pour différentes valeurs de u et ajustement par le modèle de Drude-Smith. Les valeurs de u correspondantes sont indiquées sur les graphes.

Ainsi, au vu des valeurs indiquées dans le tableau 4.2., les valeurs des paramètres sont plus faibles que celles pour le PEDOT/PSS, mais leur variation suite à la photoexcitation est plus importante. Ensuite, il apparaît un creux pour $u \approx 4.3$ ps. Ce creux n'apparaît pas pour le PEDOT/PSS. Peut-être est-il lié au creux que l'on aperçoit sur la trace temporelle de ΔE ? En tout cas, il est positionné au même délai u . Par contre, ce creux dans ΔE est également présent pour le PEDOT/PSS mais n'est pas présent lorsqu'on trace les courbes de changements des paramètres. Il est donc difficile de lui assigner une

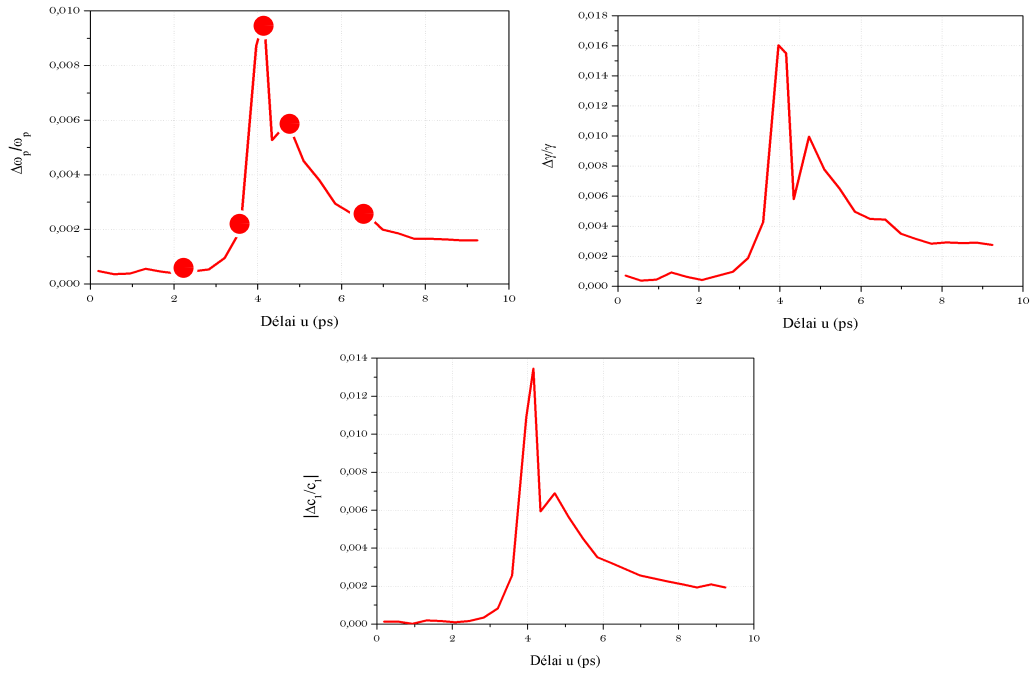


FIGURE 4.22 – PEDOT/PSTFSIK : Évolution relative des paramètres du modèle de Drude-Smith en fonction du délai d'échantillonnage de la pompe optique. Les points rouges correspondent aux positions des coupes suivant les valeurs de u affichées sur la figure 4.21.

signification physique comme une réponse instantanée de l'échantillon à l'origine du pic centré à $u = 4$ ps à laquelle se superposerait une relaxation plus lente et démarrante un peu après du moins pour le moment. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure que cela peut simplement être dû à un moins bon ajustement des données pour le PEDOT/PSTFSIK ou pour le PEDOT/PSS au délai $u \approx 4.3$ ps.

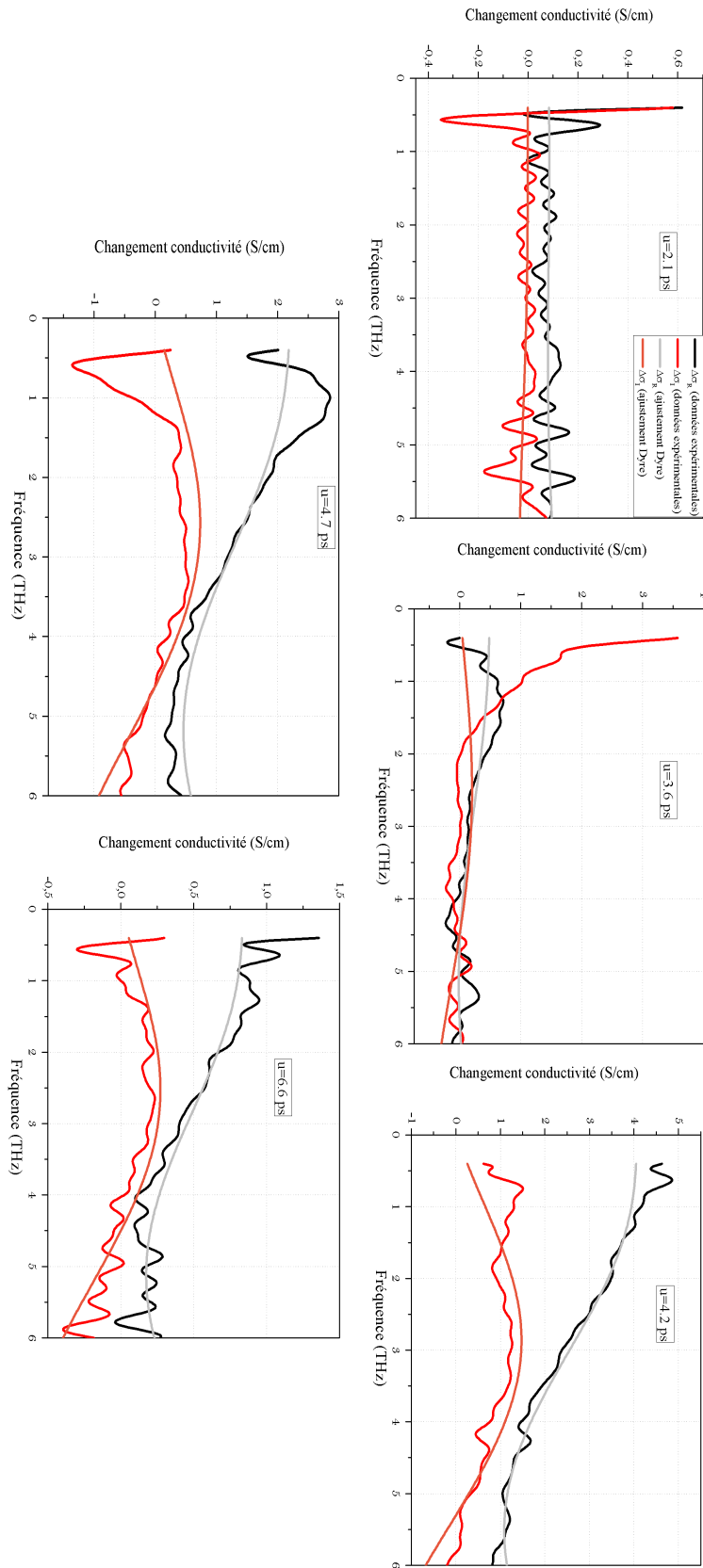


FIGURE 4.23 – Coupes du changement de conductivité pour différentes valeurs de u et ajustement par le modèle de Dyre. Les valeurs de u correspondantes sont indiquées sur les graphes.

Ajustement avec le modèle de Dyre

Les coupes suivant les valeurs de u de la photoconductivité et ajustées à l'aide du modèle de Dyre sont représentées sur la figure 4.23. Comme dans le cas des ajustements

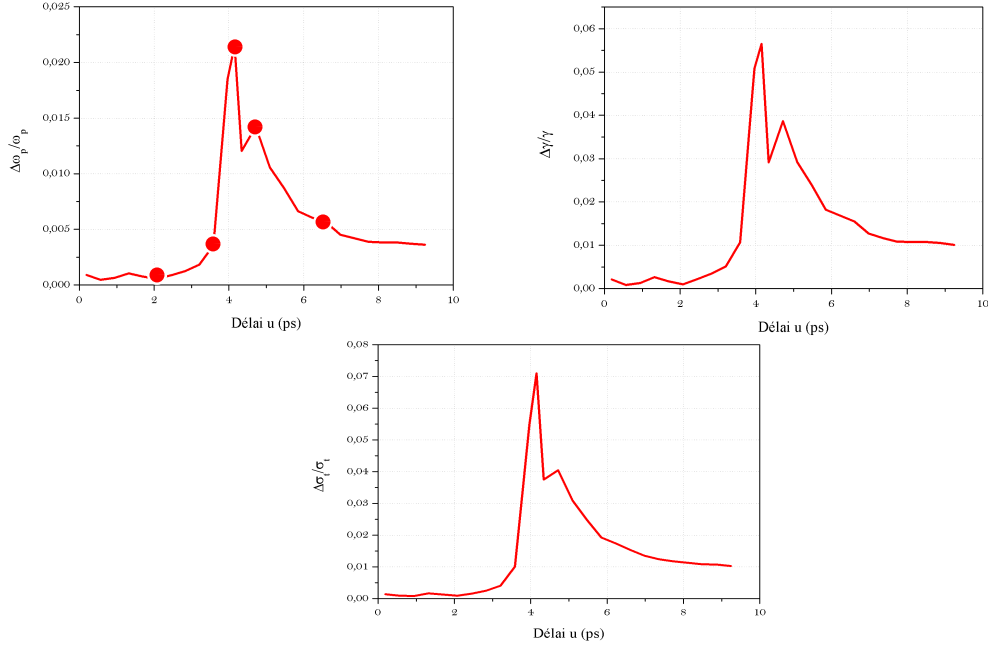


FIGURE 4.24 – PEDOT/PSTFSIK : Évolution relative des paramètres du modèle de Dyre en fonction du délai u . Les points rouges correspondent aux positions des coupes suivant les valeurs de u tracées sur la figure 4.23.

avec le modèle de Drude-Smith, ceux-ci passent bien par les données expérimentales. Cela permet d'en déduire les valeurs des changements des paramètres $\Delta\omega_p(u)$, $\Delta\gamma(u)$ et $\Delta\sigma_t(u)$. L'évolution relative de ces paramètres est représentée sur la figure 4.24.

Si on se réfère aux résultats issus de la spectroscopie THz-TDS, on avait remarqué que les contributions aux transports intra- et inter-grains étaient du même ordre de grandeur. D'ailleurs, cela donne peut-être une autre raison de l'apparition du creux à $u \approx 4.3$ ps pour le PEDOT/PSTFSIK. En effet, vu que pour le PEDOT/PSS, les contributions n'étaient pas du même ordre de grandeur, il est possible que cela ait contribué à cacher le creux pour cet échantillon si l'on suppose que le pic principal est dû à la dynamique des porteurs intra-grains tandis que le second pic à $u \approx 4.3$ ps et la relaxation qui s'ensuit, provient du transport inter-grains.

4.3.3 Conclusion des études

En conclusion, cette étude des paramètres des modèles de Drude-Smith et de Dyre en l'absence et en présence de photoexcitation pour les polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK nous a permis de mieux comprendre deux aspects. D'une part, on a pu mieux discerner la signification des différents paramètres. Par exemple, ω_p permet de rendre compte de la densité de porteurs associée au transport intra-grains alors que σ_t permet la même chose pour le transport inter-grains. D'autre part, on a également pu mieux comprendre la raison pour laquelle le PEDOT/PSTFSIK possède une conductivité d.c plus faible que celle du PEDOT/PSS. En effet, f est plus importante pour le PEDOT/PSS que pour le PEDOT/PSTFSIK. Ainsi, la superficie des zones conductrices est plus importante, donc la contribution du transport intra-grains y est plus importante. À l'inverse dans le PEDOT/PSTFSIK, f est moins importante donc le transport intra-grains devient moins prépondérant que dans le PEDOT/PSS d'où le transport inter-grains est bien moins négligeable, ce qui diminue la conductivité d.c totale.

4.4 Dynamique de relaxation des porteurs

4.4.1 Évolution de l'amplitude au maximum du champ THz

Après avoir étudié les mécanismes de transport à l'œuvre dans les polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK d'épaisseurs 500 ± 50 nm, il est important d'en savoir plus sur la dynamique de relaxation des porteurs après qu'ils aient été photoexcités. Pour cela, une première approche consiste à observer l'évolution de l'amplitude du maximum du champ THz en fonction du délai u pour différentes énergies. Il est important de préciser que ces mesures sont des mesures intégrées sur toute la plage de fréquences considérées, comme expliqué dans l'article de P. Cunningham [84].

PEDOT/PSS

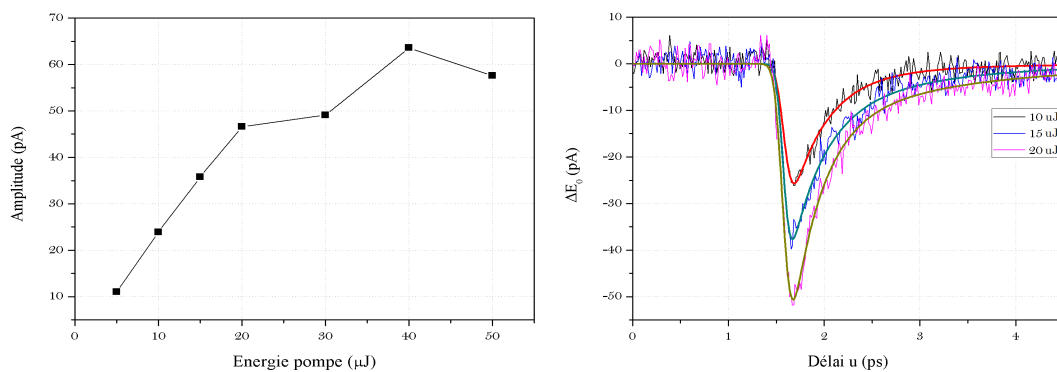


FIGURE 4.25 – Figure de gauche : Évolution de l'amplitude au maximum du champ électrique THz en fonction de l'énergie de l'impulsion pompe optique pour le PEDOT/PSS, $E_0 = E(t_0)$. Figure de droite : Évolution de l'amplitude au maximum du champ électrique THz en fonction du délai de la pompe optique u pour le PEDOT/PSS entre $5 \mu\text{J}$ et $20 \mu\text{J}$ et ajustements par l'équation (4.5).

Comme présentée sur la courbe de gauche de la figure 4.25, pour le PEDOT/PSS, l'absorption de la pompe optique à 1200 nm (bande bipolaronique) commence à saturer au-delà de $20 \mu\text{J}$ soit pour une intensité $I = 49 \text{ GW}/\text{cm}^2$, au vu des caractéristiques du faisceau de pompe.

Ainsi, on ne peut étudier correctement la relaxation de la réponse des porteurs que pour énergies de pompe ne dépassant pas $20 \mu\text{J}$. On obtient la courbe de droite de la figure 4.25 qui représente les coupes de $\Delta E_0(u)$ en fonction du retard de la pompe. On observe qu'avant l'arrivée de la pompe optique, les signaux sont bien à zéro. Également, après le passage de la pompe optique, le signal ne revient pas tout à fait à zéro, ce qui est la signature d'un processus de relaxation beaucoup plus lent des porteurs photoexcités. On a également présenté sur la même figure des ajustements effectués avec une solution générale des équations aux populations pour des expériences pompe-sonde. En effet, l'évolution d'un état excité par une impulsion gaussienne est donnée par

$$N(u) = \left[1 + \operatorname{erf} \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{u}{d} - \frac{k_1 d}{4\sqrt{\ln 2}} \right) \right] (A_1 e^{-k_1 u} + A_2 e^{-k_2 u}). \quad (4.5)$$

Dans cette formule, A_1 et A_2 sont des constantes indépendantes de u . d est la durée à mi-hauteur (en intensité) de l'impulsion gaussienne. Les quantités $k_1 = 1/\tau_1$ et $k_2 = 1/\tau_2$ sont reliées aux temps de relaxation des porteurs.

Les ajustements présentés sur la courbe de droite de la figure 4.25 passent bien par les points expérimentaux pour chaque énergies. Les temps de relaxation obtenus sont indiqués dans le tableau 4.5.

| Énergies pompe (μJ) | Temps de relaxation (ps) | |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------|
| | Temps court | Temps long |
| 10 | 0.37 ± 0.01 | 1.19 ± 0.01 |
| 15 | 0.34 ± 0.01 | 1.2 ± 0.01 |
| 20 | 0.32 ± 0.01 | 1.62 ± 0.01 |

TABLEAU 4.5 -Temps de relaxation obtenus en ajustant les courbes de $\Delta E_0(u)$ par l'équation (4.5) pour le PEDOT/PSS entre 5 μJ et 20 μJ .

Il est clair qu'avec ces mesures, on obtient un temps court et un temps long. On remarque d'ailleurs, que pour 20 μJ , le fait que le temps long soit plus grand que pour les énergies précédentes est peut-être un signe d'un effet de saturation.

PEDOT/PSTFSIK

On a effectué les mêmes mesures pour le PEDOT/PSTFSIK.

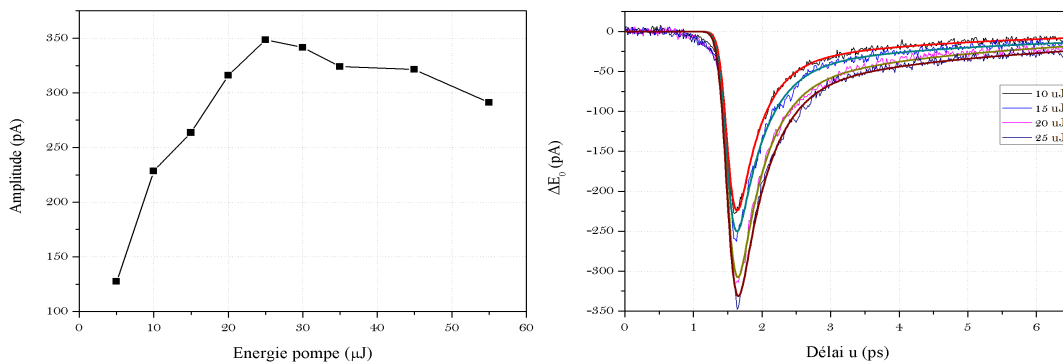


FIGURE 4.26 – Figure de gauche : Évolution de l'amplitude au maximum du champ électrique THz en fonction de l'énergie de l'impulsion pompe pour le PEDOT/PSTFSIK, $E_0 = E(t_0)$. Figure de droite : Évolution de l'amplitude au maximum du champ électrique THz en fonction du délai de la pompe optique u pour le PEDOT/PSTFSIK entre 5 μJ et 20 μJ . Les ajustements par l'équation (4.5) sont également présentés.

La saturation de l'absorption de la pompe centrée dans la bande bipolaronique est présentée sur la courbe de gauche de la figure 4.26. On y observe que l'absorption de la pompe est saturée pour $W = 25 \mu\text{J}$ soit une intensité $I = 61 \text{ GW}/\text{cm}^2$ au vu des caractéristiques du faisceau de pompe.

Ainsi, on ne peut étudier correctement la relaxation de la réponse des porteurs que pour énergies de pompe ne dépassant pas 25 μJ . On obtient la courbe de droite de la figure 4.26 qui représente l'évolution de E_0 en fonction du retard de la pompe. On observe qu'avant l'arrivée de la pompe optique, les signaux sont bien à zéro. Également, après le passage de la pompe optique, le signal ne revient pas tout à fait à zéro. De plus, les signaux sont plus importants que dans le cas du PEDOT/PSS. Comme dans le cas du PEDOT/PSS, nous avons ajusté ces courbes par l'équation (4.5) et avons représenté les ajustements sur la courbe de droite de la figure 4.26. L'accord est très correct, les temps de relaxation obtenus sont indiqués dans le tableau 4.6.

| Énergies pompe (μJ) | Temps de relaxation (ps) | |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------|
| | Temps court | Temps long |
| 10 | 0.35 ± 0.01 | 2.87 ± 0.01 |
| 15 | 0.4 ± 0.01 | 3.95 ± 0.01 |
| 20 | 0.39 ± 0.01 | 3.55 ± 0.01 |
| 25 | 0.43 ± 0.01 | 4.38 ± 0.01 |

TABLEAU 4.8 -Temps de relaxation obtenus en ajustant les courbes de $\Delta E_0(u)$ par l'équation (4.5) pour le PEDOT/PSTFSIK entre 5 μJ et 25 μJ .

Dans ce cas, on trouve un temps court et un temps long. On remarque que les temps longs sont assez dispersés et, de plus, que celui pour une énergie par impulsion de 25 μJ est un peu plus grand que les autres ce qui, là encore, peut être un début d'effet de saturation.

4.4.2 Spectroscopie pompe optique-sonde optique

On a ensuite effectué une expérience de spectroscopie pompe optique-sonde optique où nous avons pompé avec une impulsion femtoseconde centrée dans la bande bipolaronique (à 1200 nm) avec une énergie par impulsions de 5 μJ (soit $I = 55 \text{ GW}/\text{cm}^2$) et sondé avec une impulsion femtoseconde centrée dans la bande polaronique (à 800 nm) avec une énergie par impulsions au moins 10 fois moindre. Sur la figure 4.27, on a tracé la linéarité du signal ΔOD au pic pour une énergie de la pompe entre 5 et 8 μJ pour les deux films de polymères conducteurs. On observe que l'absorption de la pompe n'est toujours pas saturée après 8 μJ soit $I = 88 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Or pour les mesures de la sous-section précédente, l'absorption de la pompe était déjà saturée pour des intensités bien moindres. Cela peut paraître incohérent mais vu que les épaisseurs des films de PEDOT/PSS et de PEDOT/PSTFSIK sont de 700 nm pour ces expériences-ci, il est clair que pour ceux-ci l'absorption de la pompe sera plus difficilement saturée que pour des films plus fins. En effet, l'effet de la saturation se produit d'abord sur la face illuminée par la pompe puis se propage au travers du film par la suite. Ainsi, pour un film épais, il faudra une intensité importante pour que l'absorption de la pompe soit saturée sur tout le film contrairement à un film fin où l'intensité nécessaire sera moins importante. Cet effet peut expliquer l'écart de comportement lié à l'intensité de la pompe entre les deux expériences.

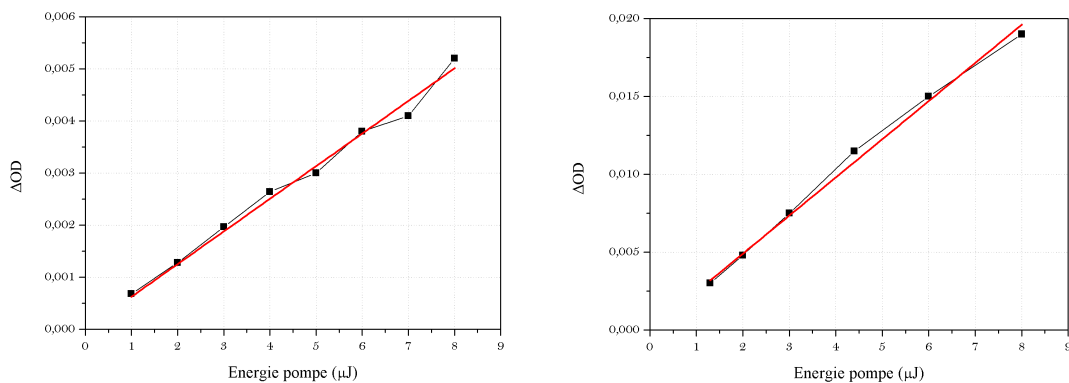


FIGURE 4.27 – Figure de gauche : Évolution du maximum du signal ΔOD en fonction de l'énergie de la pompe à 1200 nm pour le PEDOT/PSS. Figure de droite : Même évolution pour le PEDOT/PSTFSIK

L'expérience ayant déjà été décrite en détails dans le chapitre précédent, on ne montre ici que les résultats.

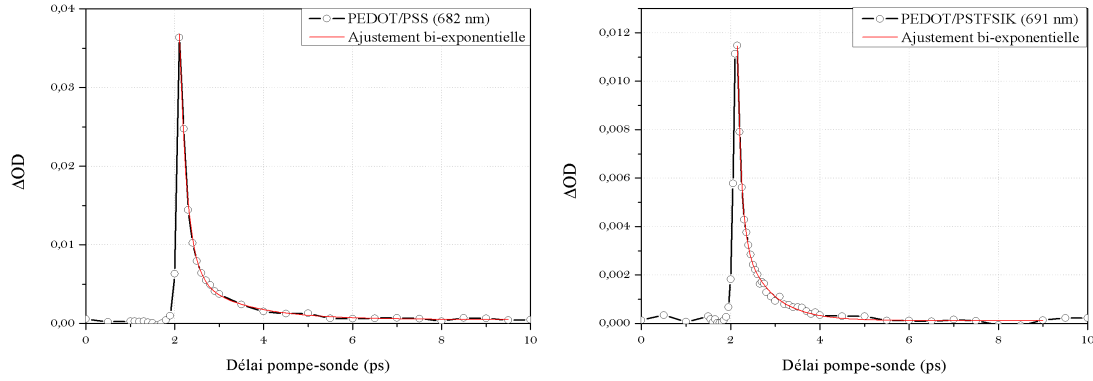


FIGURE 4.28 – Figure de gauche : Évolution du signal ΔOD en fonction du délai pompe-sonde pour le PEDOT/PSS lorsque l’impulsion pompe est centrée à 1200 nm et l’impulsion sonde est centrée à 800 nm. Figure de droite : Même évolution pour le PEDOT/PSTFSIK

Il est important de noter que nous avons fait les mesures pour le PEDOT/PSS et le PEDOT/PSTFSIK déposés sur un substrat de quartz- α . Or, dans le chapitre 3, nous avons vu que le quartz- α est transparent au 1200 nm. Ainsi, le substrat n’a aucun effet sur l’expérience.

Dans le cas du PEDOT/PSS, on obtient la courbe de gauche sur la figure 4.28. Cette courbe représente l’amplitude du signal ΔOD en fonction du délai entre l’impulsion pompe et l’impulsion sonde. On y voit une augmentation rapide du signal ΔOD avec une décroissance exponentielle par la suite. Il est intéressant de voir que l’amplitude du signal vaut 0.04 à son maximum. Comme montré sur la figure, on a ajusté cette courbe par une bi-exponentielle. Le temps court vaut $t_{\text{court}} = 0.17 \pm 0.05$ ps et le temps long vaut $t_{\text{long}} = 1.19 \pm 0.05$ ps. Ces temps sont cohérents avec les mesures de la sous-section précédente.

On a effectué la même expérience pour le PEDOT/PSTFSIK. Les résultats sont présentés sur la courbe de droite de la figure 4.28. On retrouve la même tendance que pour le PEDOT/PSS mais avec une amplitude bien moindre qui vaut 0.012 au maximum. On a également ajusté cette courbe par une bi-exponentielle. On en a déduit un temps court $t_{\text{court}} = 0.08 \pm 0.05$ ps et un temps long $t_{\text{long}} = 0.64 \pm 0.05$ ps. Ainsi, comparé au PEDOT/PSS, le signal est plus faible et les temps sont globalement plus courts. On s’aperçoit que le temps très long obtenu à la sous-section précédente n’apparaît pas ici.

4.4.3 Scénario envisagé

Le fait qu’on obtienne, à partir des mesures de spectroscopie pompe-sonde optiques, un signal ΔOD qui augmente au moment de l’excitation puis diminue comme une décroissance exponentielle à deux temps, peut indiquer qu’au moment de l’excitation, on brise des bipolarons qui se séparent en paires de porteurs chauds. Ensuite, durant un temps court de 100 fs, ces porteurs se piègent par interaction avec la chaîne polymère pour former des paires de polarons et, finalement, durant un temps plus long d’à peu près 1 ps, ils se recombinent pour de nouveau former des bipolarons. En effet, vu qu’on sonde la bande polaronique, une augmentation de l’absorption au niveau de cette bande après excitation dans la bande bipolaronique traduit une augmentation du nombre de polarons dans le système. Et un retour de l’absorption à sa valeur en l’absence de pompe traduit une recombinaison de ces polarons photo-induits en bipolarons.

4.4.4 Variations de la densité de porteurs en spectroscopie OPTP

Comme on va le voir, cette hypothèse est cohérente avec la variation de la densité de porteurs issues des modèles de Drude-Smith et de Dyre. En effet, vu que $\Delta\omega_p$ est proportionnel au changement de densité de porteurs ΔN , un ajustement de $\Delta\omega_p/\omega_p$ par un modèle analogue à celui de l'équation (4.5) doit nous permettre d'extraire des temps de relaxation pour la dynamique des porteurs. Il est également important de préciser qu'on n'étudie que la variation relative $\Delta\omega_p/\omega_p$ pour le modèle de Drude-Smith puisqu'il comporte moins de paramètres. Ainsi, les incertitudes associées à l'ajustement seront moins présentes pour en déduire des informations supplémentaires.

PEDOT/PSS

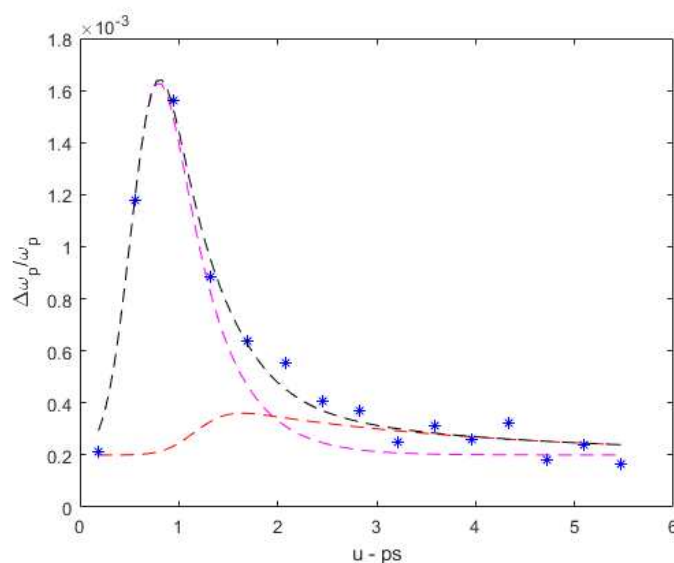


FIGURE 4.29 – Ajustement de $\Delta\omega_p/\omega_p$ par l'équation (4.6). Les points bleu représentent les points expérimentaux. Les traits pointillés rose correspondent à l'extraction du temps τ_1 . Les traits pointillés rouge correspondent à l'extraction du temps τ_2 . Les traits pointillés noir correspondent à la somme des traits pointillés rose et rouge.

Pour ajuster le changement de densité de porteurs, on utilise la formule générale des équations aux populations dans le cadre d'une expérience pompe-sonde et qui donne la densité de population N d'un état excité par une impulsion gaussienne. Toutefois, nous n'allons pas utiliser l'équation (4.5) pour tenir compte de l'interprétation proposée à la section 1.4.3. Ce qui nous amène à écrire $\Delta N(u)$ comme suit :

$$\Delta N(u) = N_0 + A \left[1 + \operatorname{erf} \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{u - u_0}{d} - \frac{k_1 d}{4\sqrt{\ln 2}} \right) \right] e^{-k_1(u-u_0)} + B \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[2\sqrt{\ln 2} \frac{u - u'_0}{d'} - \frac{k_2 d'}{4\sqrt{\ln 2}} \right] \right\} e^{-k_2(u-u'_0)} \quad (4.6)$$

où A et B sont deux constantes indépendantes de u , d est la durée à mi-hauteur de l'impulsion gaussienne, u_0 et u'_0 sont les positions des deux pics et $k_1 = 1/\tau_1$ et $k_2 = 1/\tau_2$ sont les constantes cinétiques reliées aux durées de vies τ_1 et τ_2 . N_0 correspond au fond continu affiché sur la figure 4.29.

Pour écrire cette équation, on a supposé que l'écart entre u_0 et u'_0 était le même que celui trouvé pour le PEDOT/PSTFSIK ($u'_0 - u_0 = 0.6$ ps), cf. infra.

Par l'ajustement de $\Delta\omega_p/\omega_p$ (fig. 4.29), on trouve un temps court $\tau_1 = 0.22 \pm 0.2$ ps et un temps long $\tau_2 = 1.24 \pm 0.2$ ps. C'est effectivement cohérent avec les résultats obtenus par l'expérience pompe-sonde optiques.

PEDOT/PSTFSIK

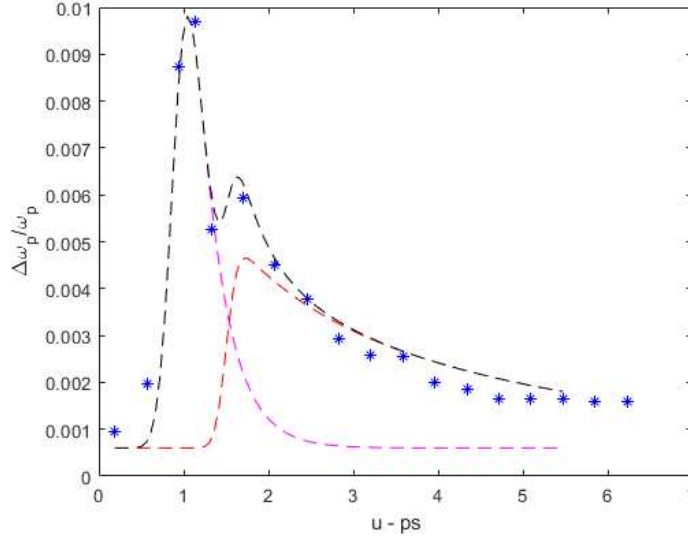


FIGURE 4.30 – Ajustement de $\Delta\omega_p/\omega_p$ par l'équation (4.7). Les points bleu représentent les points expérimentaux. Les traits pointillés rose correspondent à l'extraction du temps τ_1 . Les traits pointillés rouge correspondent à l'extraction des temps τ_2 et τ_3 . Les traits pointillés noir correspondent à la somme des traits pointillés rose et rouge.

Pour le PEDOT/PSTFSIK, on a également ajusté le changement de densité de porteurs par le même type d'équations. Néanmoins, on a remarqué qu'un ajustement avec seulement deux temps ne permettait pas de retrouver le profil obtenu expérimentalement aux temps longs. On a donc dû ajouter un troisième temps pour ajuster cette partie de la courbe. La solution s'écrit alors comme :

$$\Delta N(u) = N_0 + A \left[1 + \operatorname{erf} \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{u - u_0}{d} - \frac{k_1 d}{4\sqrt{\ln 2}} \right) \right] e^{-k_1(u-u_0)} + \left[1 + \operatorname{erf} \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{u - u'_0}{d'} - \frac{k_2 d'}{4\sqrt{\ln 2}} \right) \right] \left\{ B_1 e^{-k_2(u-u'_0)} + B_2 e^{-k_3(u-u'_0)} \right\} \quad (4.7)$$

Ici, on a supposé que $u'_0 - u_0 = 0.6$ ps, l'écart entre les deux pics pour $\Delta\omega_p/\omega_p$. Par l'ajustement de $\Delta\omega_p/\omega_p$ (fig. 4.30), on obtient $\tau_1 = 0.32 \pm 0.2$ ps comme temps court, $\tau_2 = 0.98 \pm 0.2$ ps et $\tau_3 = 3.98 \pm 0.2$ ps. Ici encore, pour le temps τ_1 et le temps τ_2 , aux incertitudes près, on trouve des temps cohérents avec ceux obtenus par l'expérience pompe-sonde optiques. Le temps τ_3 , lui, est cohérent avec les mesures de l'amplitude au maximum du champ THz. Toutefois, nous n'avons pas d'explication pour ce temps-là qui n'est pas visible dans les expériences pompe-sonde optiques. Néanmoins, il est bon de rappeler que les expériences OPTP et pompe-sonde optiques ne sondent pas forcément les mêmes canaux de relaxation d'un système. Par exemple, peut-être est-ce un effet de la chaîne polymère qui réagirait également à l'énergie transférée par la pompe optique, ce qui rendrait le piégeage des porteurs plus difficile.

Malgré cela, le mécanisme de relaxation que nous proposons semble être cohérent avec l'ensemble de nos résultats de mesure.

Chapitre 5

Étude de la photo-commutation d'un complexe de Fe(II) chiral par spectroscopie linéaire et non-linéaire ultra-rapide

Contents

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | État de l'art | 99 |
| 5.1.1 | Introduction | 99 |
| 5.1.2 | Effets non-linéaires des complexes de Fe(II) chiraux | 101 |
| 5.2 | Déroulement du chapitre | 102 |
| 5.3 | Les échantillons étudiés | 103 |
| 5.4 | Montage expérimental | 103 |
| 5.5 | Résultats expérimentaux | 104 |
| 5.5.1 | Expérience de TRA des complexes en solution | 104 |
| 5.5.2 | Expérience de TRA des complexes sous forme de cristaux | 104 |
| 5.5.3 | Expérience de TRSH des complexes sous forme de cristaux | 105 |
| 5.6 | Modèle pour les expériences de TRSH | 106 |
| 5.7 | Analyse des données expérimentales | 108 |
| 5.7.1 | Expériences de TRA des complexes en solution et sous forme de cristaux | 108 |
| 5.7.2 | Expériences de TRSH des complexes sous forme de cristaux | 109 |
| 5.8 | Discussion | 110 |
| 5.9 | Conclusions et perspectives | 111 |

5.1 État de l'art

5.1.1 Introduction

Au cours des dernières années, on a observé un intérêt croissant pour les matériaux à base de molécules ayant des propriétés photo-commutables, tels que les matériaux à

transition d'état de spin (TS ou SCO¹) basés sur des complexes moléculaires d'ions de métaux de transition. La recherche fondamentale sur les matériaux moléculaires à transition d'état de spin photo-commutables est largement motivée par les immenses possibilités offertes par la chimie supra-moléculaire moderne qui permet de contrôler les propriétés optiques, électriques et magnétiques de ces matériaux [85]. Pour des applications telles que des dispositifs de mémoire optique [86], on tente de concevoir des composés à TS dont les propriétés peuvent être photo-commutées sur des échelles de temps ultra courtes.

Pour cette dernière application, on recherche des composés, tels que des complexes de fer(II), qui peuvent être basculés de l'état fondamental singulet (¹A₁) à bas spin (LS pour *low spin*) vers le plus bas état excité (⁵T₂) à haut spin (HS pour *high spin*).

En 1986, Hauser et ses collègues ont été les premiers à étudier le passage d'un état LS à HS induit par la lumière dans un cristal moléculaire [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ (ptz = 1 - propyltetrazole) [87, 88]. Ce phénomène est appelé effet LIESST² [89]. Dans les expériences de Hauser, les ions Fe²⁺ étaient excités optiquement via une transition *d* – *d*. Une telle excitation optique entraîne le système de l'état fondamental singulet ¹A₁(*S* = 0) vers l'état singulet excité ¹T₁(*S* = 0) qui relaxe ensuite de manière non radiative vers l'état quintuplet à haut spin ⁵T₂(*S* = 2) via deux croisements intersystème comme montré sur la figure 5.1. Hauser a également démontré l'effet reverse-LIESST dans le même cristal.

Plus récemment, il a été démontré que la commutation de l'état LS à l'état HS induite par la lumière dans des complexes à base de fer(II) peut également se produire par des effets de chauffage thermique induits par laser [90]. Afin de concevoir et de contrôler les mécanismes de photo-commutation dans les composés à base de fer(II), il est donc important d'étudier la dynamique de la transition d'état de spin induite par la lumière dans ces complexes.

Ceci est crucial pour la compréhension des mécanismes photo-physiques qui contrôlent l'effet LIESST ou reverse-LIESST dans un cristal ou des nano-particules à TS. En 1984, McGarvey et al. ont été les premiers à découvrir que pour les complexes de fer(II) en solution, l'état HS pouvait être peuplé efficacement au détriment de l'état LS par excitation laser pulsée [91]. Suite à cette découverte, de nombreuses expériences pompe-sonde ont été réalisées au cours des dernières décennies.

La relaxation de deux types de complexes photo-excités dans l'état ¹MLCT³ a été étudiée en détail. D'une part, le complexe [Fe(tren(py)₃)]²⁺ (tren(py) = Tris(2-pyridylmethyliminoethyl)-amine) dissous dans CH₃CN a été étudié par McCusker et al. en 1992 [92–99]. Ces auteurs ont utilisé une combinaison de spectro-électrochimie et de spectroscopie d'absorption électronique résolue en temps pour caractériser un processus inférieur à 100 fs par lequel l'état ¹MLCT initialement formé permet de caractériser la transition d'état de spin. La cinétique correspondante sur une échelle de temps de plusieurs picosecondes a été attribuée au refroidissement vibrationnel dans l'état ⁵T₂. Ils ont également utilisé la diffusion Raman stimulée pour examiner les modifications de la structure vibrationnelle du composé. De leurs données, ils ont établi une constante de temps $\tau = 190 \pm 50$ fs pour la formation de l'état ⁵T₂ en solution.

D'autre part en 2007, Chergui et al. ont étudié plus en détail le complexe [Fe(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine) dissous dans l'eau [100–102]. L'une des principales conclusions concernant le changement de spin de ce complexe en solution est un croisement intersystème ultra-rapide de l'état ¹MLCT à l'état ³MLCT, suivi d'un second croisement intersystème vers l'état quintuplet d'une durée d'environ 130 fs.

Puis en 2011, Freysz et al. ont étudié la relaxation du complexe [Fe(phen)₃](BF₄)₂ (phen = 1,10-phenanthroline) dissous dans l'acétonitrile à partir d'une expérience de spectroscopie

1. Pour *spin crossover*.
 2. Pour *Light Induced Excited Spin State Trapping*
 3. Pour *Metal to Ligand Charge Transfer*.

pie pompe-sonde optique résolue en temps [103]. Leurs données sont en accord avec les résultats de McCusker et al. et de Chergui et al., mais ils ont également démontré que les solvants avaient un effet sur les constantes de temps.

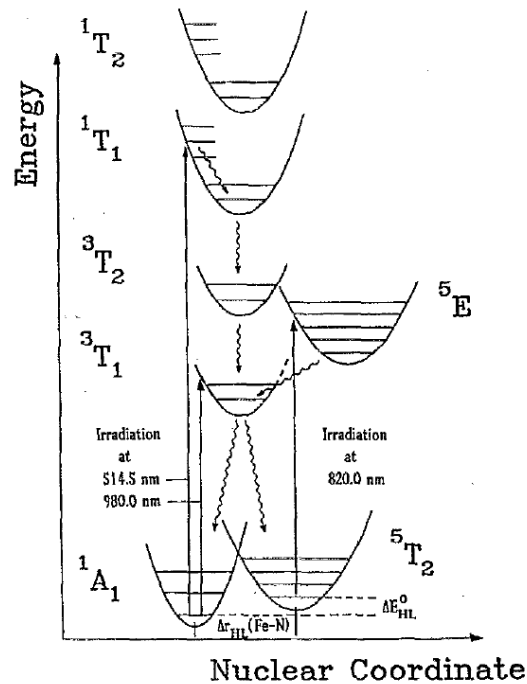


FIGURE 5.1 – Diagramme illustrant les effets LIESST et reverse-LIESST dans le composé de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. L'état LS correspond à l'état singulet (1A_1) et l'état HS correspond à l'état quintuplet 5T_2 . Les flèches droites représentent les transitions électroniques induites optiquement ; les flèches ondulées représentent les désexcitations non-radiatives. Tirée de [87].

5.1.2 Effets non-linéaires des complexes de Fe(II) chiraux

Même si la photo-commutation entraîne naturellement une modification des propriétés optiques linéaires des complexes, elle doit également avoir un impact sur les propriétés optiques non-linéaires. Cependant, à notre connaissance aucune expérience n'a été rapportée jusqu'à présent sur la photo-commutation ultra-rapide des propriétés optiques non-linéaires de complexes.

Dans ce contexte, il convient de souligner que la plupart des complexes cristallisent dans des groupes d'espace centrosymétriques, ce qui les empêche de présenter des propriétés telles que la piézoélectricité et la ferroélectricité, ainsi que des propriétés optiques de second ordre telles que l'effet électro-optique ou le doublage de fréquence. L'absence de ces propriétés limite considérablement leur application potentielle en optique non-linéaire.

Ainsi en 2017, Freysz et al. ont présentés les propriétés optiques d'un composé chiral non-centrosymétrique, le $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta-\text{As}_2(\text{tartarate})_2)$ et le $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Lambda-\text{As}_2(\text{tartarate})_2)$ [104]. Ils ont montré que ce composé affichait des propriétés optiques non-linéaires du second ordre avec un coefficient non-linéaire de second ordre $\chi_{111}^{(2)} \sim 6.4 \text{ pm.V}^{-1}$ soit 1,4 fois supérieur au cristal non-linéaire beta- BaB_2O_4 (BBO) ($\chi_{122}^{(2)} \sim 4.4 \text{ pm.V}^{-1}$) largement utilisé pour le doublage en fréquence d'impulsions ultracourtes à 800 nm. En effet, dans du quartz- α taillé selon l'axe z , $\chi_{111}^{(2)}(\alpha\text{-Quartz}) \sim 0.6 \text{ pm.V}^{-1}$. Donc, comme montré sur la figure 5.2, vu que l'intensité du signal de second harmonique ($I_{2\omega}$) du quartz- α est environ 100 fois plus faible que celle des composés $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta-\text{As}_2(\text{tartarate})_2)$ et

$[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Lambda\text{-As}_2(\text{tartarate})_2)$ et vu que $I_{2\omega}$ est proportionnelle au carré de la susceptibilité d'un échantillon, on trouve, en négligeant les effets d'absorption de l'échantillon, $\chi_{111}^{(2)}([\text{Fe}(\text{phen})_3](\Lambda - \Delta)) \sim 10\chi_{111}^{(2)}(\alpha\text{-Quartz}) \approx 6.4 \pm 0.5 \text{ pm.V}^{-1}$. Enfin, ils ont montré que des couches minces de ces composés chiraux pouvaient être utilisées pour effectuer des mesures de cross-corrélation entre deux impulsions laser femtosecondes, ce qui démontre leur application en optique.

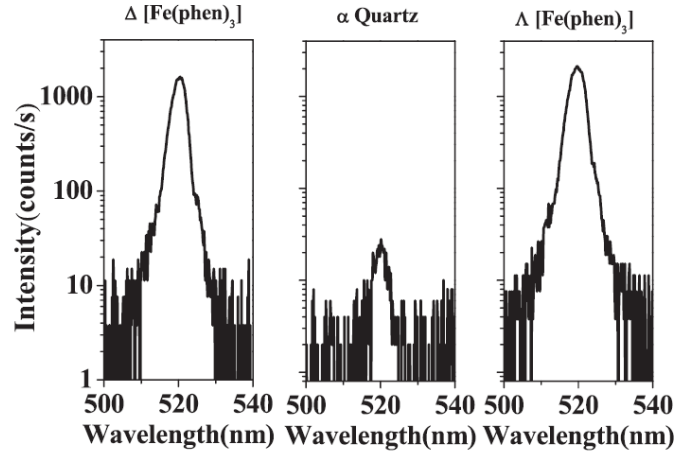


FIGURE 5.2 – Évolution des spectres de second harmonique des composés de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta\text{-As}_2(\text{tartarate})_2)$, de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Lambda\text{-As}_2(\text{tartarate})_2)$ et quartz- α . Tirée de [104].



FIGURE 5.3 – Image des films fins que nous avons utilisés dans le cadre des expériences. Tirée de [104].

5.2 Déroulement du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous montrerons que la photo-commutation de l'état de spin de complexes chiraux sous forme de cristaux conduit à une modulation des propriétés optiques non-linéaires du second ordre de ces cristaux.

Nous montrerons également que les expériences de génération de second harmonique résolues en temps (TRSH) permettent d'enregistrer et de révéler facilement la cinétique de la photo-commutation ultra-rapide de l'état de spin de Fe(II) de l'état LS à l'état HS. Pour ce faire, nous proposerons un modèle simple prenant en compte nos données expérimentales.

Enfin, nous démontrerons que l'expérience de TRSH ainsi que les mesures conventionnelles d'absorption résolue en temps (TRA) permettent d'évaluer les propriétés optiques non-linéaires du second ordre de l'état excité impliqué dans la photo-commutation de l'état de spin.

5.3 Les échantillons étudiés

Au laboratoire ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR 5026), des composés chiraux à base de complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ stabilisés par addition de différents contre-ions chiraux ont été synthétisés.

De petits cristaux non-chiraux de complexes $[\text{Fe}(2-\text{CH}_3\text{-phen})_3](\text{BF}_4)_2$ ont été dissous dans de l'acétonitrile (0.1 mg/mL) et la synthèse des cristaux énantiomères de $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{As}_2(\text{tartrate})_2)$ est développée dans [105] : l'échantillon que nous avons étudié a été préparé en dissolvant des micro-cristaux de ce dernier complexe dans du N, N' -diméthylformamide (10–15 mg/mL). Les gouttelettes de la solution obtenue ($\sim 4 \times 10 \mu\text{L}$) ont été déposés⁴ sur une lamelle de microscope et séchées sous vide pendant quelques heures jusqu'à ce qu'elles soient parfaitement sèches. Le film mince séché ainsi préparé comprend de petits cristaux, de taille probablement inférieure au micromètre, dispersés de manière aléatoire sur la lame de verre. On obtient finalement des échantillons comme présentés sur la figure 5.3.

La bande d'absorption MLCT de ces cristaux, centrée à 500 nm, indique que le Fe(II) est à l'état LS et que les cristaux restent dans cet état de spin même pour de hautes températures. Comme il a été montré que pour $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ en solution on pouvait enregistrer une photo-commutation ultra-rapide de l'état de spin, on peut se demander si la même photo-commutation pourrait être enregistrée en excitant ces cristaux non centrosymétriques avec des impulsions femtosecondes. Nous démontrons ci-après qu'il en est bien ainsi.

5.4 Montage expérimental

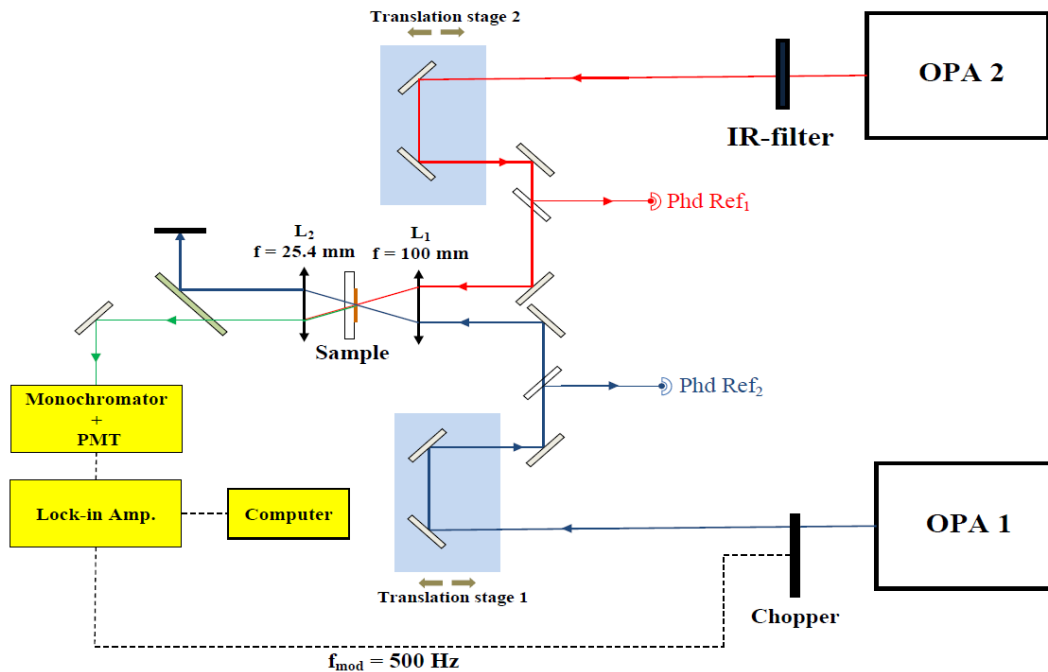


FIGURE 5.4 – Montage expérimental pour les expériences de TRA et de TRSH.

Le montage expérimental est illustré sur la figure 5.4. Les échantillons sont excités et sondés à l'aide d'impulsions générées par deux amplificateurs paramétriques (OPA,

4. En anglais, *drop-cast*.

TOPAS, light conversion) pompés par des impulsions de 1 mJ, de durée (FWHM) de $t = 50$ fs, centrées à 800 nm et délivrées à un taux de répétition de 1 kHz par un amplificateur régénératif Ti-saphire (Coherent, Legend). La longueur d'onde centrale des impulsions pompe et sonde est accordable entre 1020 et 2800 nm. Dans cette plage spectrale, la durée des impulsions pompe et sonde est de 120 fs. Les impulsions pompe et sonde sont légèrement défocalisées au niveau de l'échantillon. Une ligne à retard permet de décaler temporellement les impulsions.

Avec cette configuration, nous avons effectué des mesures de TRA et de TRSH. Pour les expériences de TRA, l'intensité de l'impulsion pompe, qui sort de l'OPA 1, est modulée par un hacheur mécanique. Ensuite nous avons mesuré l'évolution de l'intensité de l'impulsion sonde, qui sort de l'OPA 2, transmise par l'échantillon en fonction du retard entre les impulsions pompe et sonde. L'intensité de l'impulsion sonde est enregistrée par une photodiode, dont la sortie est connectée à une détection synchrone qui est elle-même synchronisée avec le hacheur mécanique.

Pour les expériences de TRSH, le signal de second harmonique (SH) de l'impulsion sonde généré dans l'échantillon est envoyé à travers un filtre dichroïque qui transmet le signal SH et bloque l'impulsion sonde qui sort de l'OPA 2. Le signal de SH transmis est ensuite focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur dont la sortie est à couplée à un tube photomultiplicateur (PMT). Ce signal est finalement mesuré par la détection synchrone en fonction du délai pompe-sonde.

5.5 Résultats expérimentaux

5.5.1 Expérience de TRA des complexes en solution

La longueur d'onde centrale de l'impulsion pompe est fixée à 480 nm, proche du centre de la bande d'absorption MLCT dans l'état LS du complexe Fe(II). On a choisi de centrer la longueur d'onde centrale de l'impulsion sonde à 540 nm qui est également proche de la même bande d'absorption de l'échantillon dans l'état LS du Fe(II). En accord avec [103], la figure 5.5 indique que sous excitation, l'absorption de l'échantillon décroît rapidement puis revient lentement à son état initial avec une constante de temps $\tau_R \sim 1.0 \pm 0.1$ ns.

5.5.2 Expérience de TRA des complexes sous forme de cristaux

On a effectué la même expérience sur des cristaux de $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\Delta - \text{As}_2(\text{tartrate})_2]$. Il a été montré précédemment qu'avec ces cristaux, il était possible de mesurer un signal de second harmonique [104]. Les mesures de l'évolution de l'absorption résolue en temps de cet échantillon sont présentées sur la figure 5.6a). Sous excitation, on remarque que la densité optique de l'échantillon décroît rapidement, atteint ensuite un plateau pendant un court moment qui relaxe en $\sim 50 \pm 10$ ps puis relaxe lentement vers son état initial avec une constante de temps $\tau_R \sim 1.1 \pm 0.1$ ns. Le temps court est différent du composé précédent en solution qui possède un contre-ion non-chiral mais le temps long est similaire dans les deux cas. Nous avons aussi vérifié la linéarité du changement maximal de densité optique en fonction de l'intensité de l'impulsion pompe comme représentée sur la figure 5.6 b).

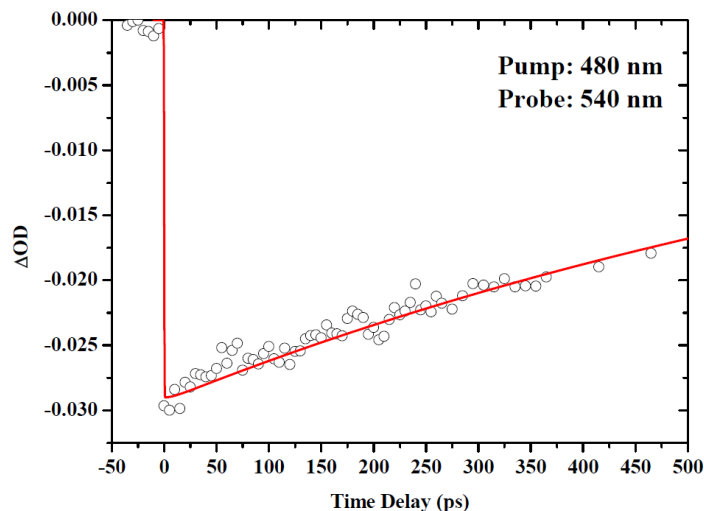


FIGURE 5.5 – TRA de $[\text{Fe}(2 - \text{CH}_3 - \text{phen})_3]$ dans l'acétonitrile.

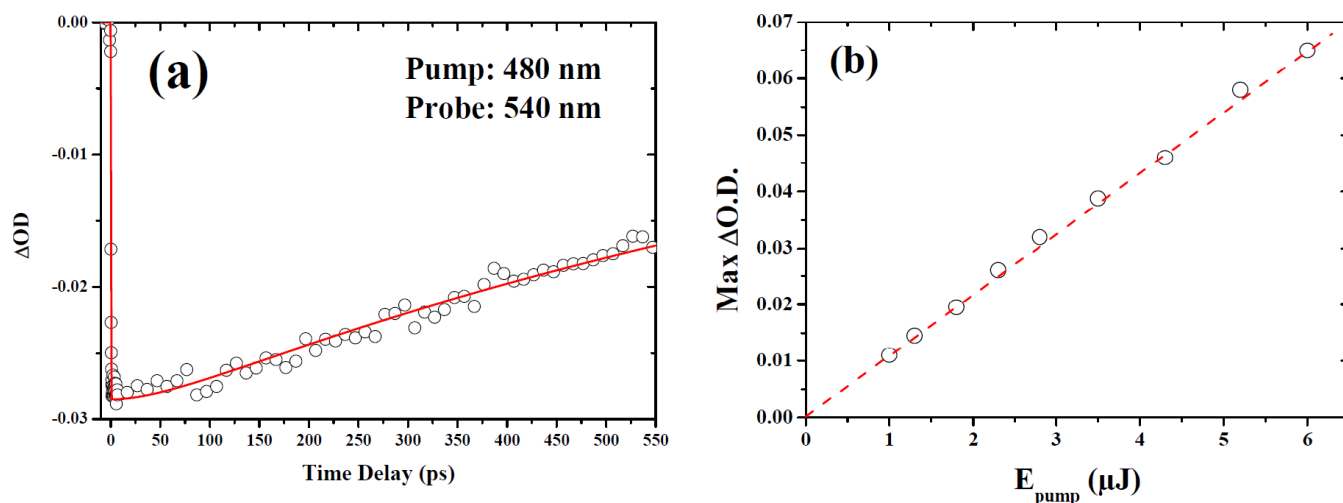


FIGURE 5.6 – a) TRA de $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\Delta - \text{As}_2(\text{tartrate})_2]$. b) Évolution du changement maximal de densité optique en fonction de l'énergie de l'impulsion pompe.

5.5.3 Expérience de TRSH des complexes sous forme de cristaux

Nous avons ensuite effectué des mesures de TRSH. La longueur d'onde centrale de l'impulsion pompe est gardée à 480 nm mais la longueur d'onde centrale de l'impulsion sonde est fixée à 1060 nm. L'évolution du signal de second harmonique sous excitation est présentée sur la figure 5.7. On peut remarquer que sous excitation, le signal de second harmonique décroît rapidement. Juste après l'excitation, il regagne rapidement 80 % puis 91 % de sa valeur initiale après ~ 5 ps et ~ 50 ps, respectivement, puis relaxe lentement par la suite. Nous avons également mesuré l'évolution du signal de second harmonique au minimum en fonction des intensités de l'impulsion pompe et de l'impulsion sonde. Tandis que les traces temporelles restent similaires (cf. l'encart de la figure 1.8 a), on a trouvé que l'amplitude du signal évoluait linéairement avec l'intensité de l'impulsion pompe comme indiqué sur la figure 5.8a. Par contre, l'amplitude du signal évolue comme le carré de l'intensité de l'impulsion sonde, comme présentée sur la figure 5.8b ce qui est logique pour un signal de SH. Lorsque l'énergie de l'impulsion pompe est fixée à $6 \mu\text{J}$, l'amplitude du

changement de signal de second harmonique vaut $R(2\omega) = 5.0 \pm 0.5 \%$ avec

$$R(2\omega) = \frac{I_{\text{pompe_on}}(2\omega) - I_{\text{pompe_off}}(2\omega)}{I_{\text{pompe_off}}(2\omega)}. \quad (5.1)$$

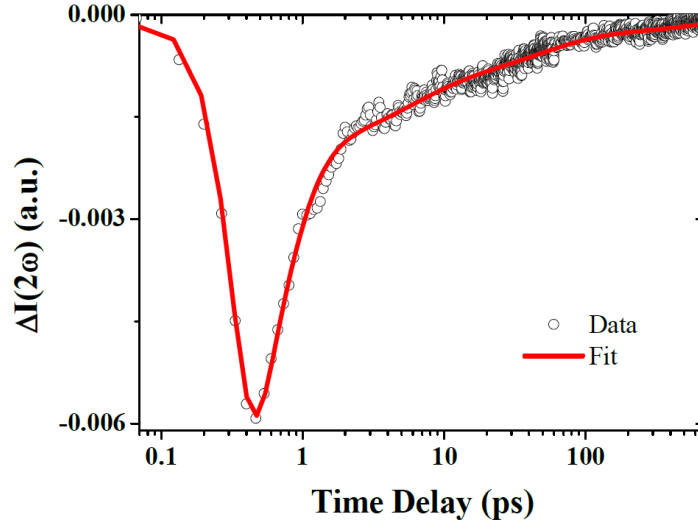


FIGURE 5.7 – Expérience de TRSH pour le $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\Delta - \text{As}_2(\text{tartrate})_2]$.

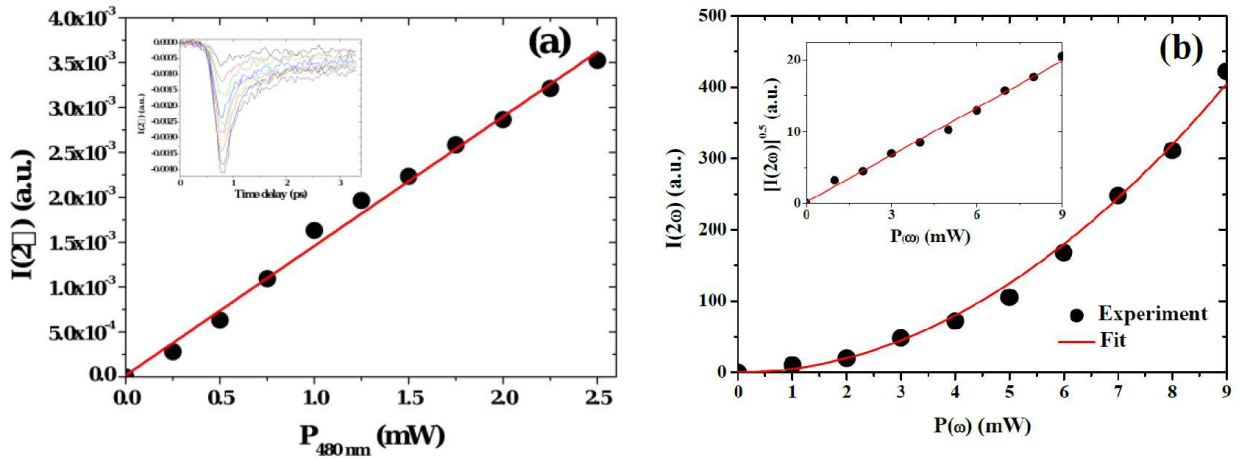


FIGURE 5.8 – a) Évolution du signal de second harmonique au minimum en fonction de l'intensité de l'impulsion pompe. L'encart montre l'évolution de $I_{2\omega}$ pour différentes valeurs de l'intensité de la pompe. b) Évolution du signal de second harmonique au minimum en fonction de l'intensité de l'impulsion sonde.

5.6 Modèle pour les expériences de TRSH

Pour modéliser les mesures de TRSH, nous avons considéré que l'intensité du signal de SH généré par l'impulsion sonde s'écrivait comme [106] :

$$I(2\omega) \sim [LN_T \langle \beta^{(2)}(2\omega, \omega) \rangle I(\omega)]^2, \quad (5.2)$$

où L , N_T , $\langle \beta^{(2)}(2\omega, \omega) \rangle$ et $I(\omega)$ sont le facteur de champ local, le nombre de complexes chiraux de Fe(II) par unité de volume, l'hyperpolarisabilité des complexes à la fréquence

ω , et l'intensité de l'impulsion sonde respectivement, et $\langle \rangle$ dénote une moyenne angulaire pour tenir compte de l'orientation aléatoire des cristaux de l'échantillon [107]. Pour la suite, on note $\beta^{(2)} = L\langle\beta^{(2)}(2\omega, \omega)\rangle$ l'hyperpolarisabilité effective qui correspond à une hyperpolarisabilité moyenne corrigée du facteur de champ local L . Pour tenir compte de l'évolution du signal de second harmonique sous excitation, nous devons considérer que l'hyperpolarisabilité optique du second ordre des complexes dépend de l'état excité des complexes de Fe(II). Dans ce cas, le signal de second harmonique de l'échantillon sous excitation s'écrit

$$I(2\omega, \tau) \sim \left[\sum_{i=0}^j N_i(\tau) \beta_i^{(2)} I(\omega) \right]^2, \quad (5.3)$$

où τ , $N_i(\tau)$ et $\beta_i^{(2)}$ sont le délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde, la population, et l'hyperpolarisabilité effective de l'état excité i , respectivement. Il est important de noter que :

$$N_T = \sum_{i=0}^j N_i(\tau). \quad (5.4)$$

Avant l'excitation, l'échantillon est supposé être dans son état fondamental $i = 0$ donc $N_{i>0} = 0$ et ainsi, l'équation (5.2) devient :

$$I(2\omega) \sim [N_T \beta_0^{(2)} I(\omega)]^2. \quad (5.5)$$

Dans ce cas, en développant la somme, l'équation (5.3) s'écrit :

$$I(2\omega, \tau) \sim \left[N_0(\tau) \beta_0^{(2)} + \sum_{i=1}^j N_i(\tau) \beta_i^{(2)} \right]^2 I^2(\omega). \quad (5.6)$$

Si on définit $\Delta\beta_{0i}^{(2)} = \beta_0^{(2)} - \beta_i^{(2)}$ le changement d'hyperpolarisabilité, il vient :

$$\begin{aligned} I(2\omega, \tau) &\sim \left[N_0(\tau) \beta_0^{(2)} + \sum_{i=1}^j N_i(\tau) \beta_0^{(2)} - \sum_{i=1}^j N_i(\tau) \Delta\beta_{0i}^{(2)} \right]^2 I^2(\omega) \\ &\sim \left[N_T \beta_0^{(2)} - \sum_{i=1}^j N_i(\tau) \Delta\beta_{0i}^{(2)} \right]^2 I^2(\omega). \end{aligned} \quad (5.7)$$

Vu que dans nos expériences, le changement d'hyperpolarisabilité $\Delta\beta_{0i}^{(2)}$ est faible, alors un développement de Taylor de l'équation (5.7) permet d'obtenir :

$$I(2\omega, \tau) \sim [N_T \beta_0^{(2)} I(\omega)]^2 - 2N_T \beta_0^{(2)} I^2(\omega) \sum_{i=1}^j N_i(\tau) \Delta\beta_{0i}^{(2)}. \quad (5.8)$$

Notre montage expérimental permet de mesurer directement la différence de signal de second harmonique avec et sans impulsion pompe. Ainsi, le signal de TRSH est :

$$S_{TRSH}(2\omega, \tau) \sim -2N_T \beta_0^{(2)} I^2(\omega) \sum_{i=1}^j N_i(\tau) \Delta\beta_{0i}^{(2)}. \quad (5.9)$$

En accord avec nos résultats expérimentaux, cette dernière expression indique que le signal de TRSH évolue linéairement avec la population des états excités $N_i(\tau)$ et de

$P_i = N_i/N_T$ des différents états excités.

$$\begin{aligned}\frac{dP_1}{dt} &= \frac{\sigma_p I_{p0}}{\sqrt{\pi} \tau_p} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{\tau_p^2}\right) - \frac{P_1}{\tau_1} \\ \frac{dP_2}{dt} &= \frac{P_1}{\tau_1} - \frac{P_2}{\tau_2} \\ \frac{dP_3}{dt} &= \frac{P_2}{\tau_2} - \frac{P_3}{\tau_3},\end{aligned}\tag{5.11}$$

où I_{p0} , t_0 et τ_p sont respectivement l'intensité, la position du pic du profil gaussien et la durée de l'impulsion pompe. Cet ensemble d'équations différentielles est complété par les conditions aux limites suivantes : à $t = 0$, $P_0 = 1$, $P_1 = P_2 = P_3 = 0$ avec $P_0 + P_1 + P_2 + P_3 = 1$. Comme déjà mentionné, pour la longueur d'onde de sonde utilisée pour mesurer nos données, la TRA est principalement sensible à l'évolution des complexes dans leurs états fondamental. Nous avons été capable d'ajuster les données de TRA présentées sur la figure 5.5 en prenant $\tau_p = \tau_1 = \tau_2 = 300 \pm 50$ fs et $\tau_3 = 1.1 \pm 1$ ns. Ce dernier temps est relié à la relaxation de l'état HS ayant relaxé vibrationnellement. On remarque que τ_p est plus large que la durée actuelle d'une impulsion pompe ($\tau_{pu} \sim 80$ fs). Cette différence est due à ce qu'on appelle l'effet de rideau qui est induit par le petit angle entre l'impulsion sonde et l'impulsion pompe faiblement focalisées. En effet, les mesures de cross-corrélation que nous avons effectuées entre les impulsions pompe et sonde dans le cadre de nos conditions expérimentales indiquent que la largeur à mi-hauteur du signal de fréquence doublée est $\tau = 450 \pm 50$ fs $\sim \sqrt{2}\tau_p$. Il est également important de préciser que pour déterminer la contribution des deux autres constantes de temps ($\tau_1 \sim 300$ fs et $\tau_2 \sim 8.6$ ps), il a été montré dans [103] qu'il fallait effectuer des expériences de TRA en gardant la même longueur d'onde d'excitation tout en modifiant légèrement la fréquence centrale de l'impulsion sonde aux alentours des bandes d'absorption des états excités. Pour ajuster les données présentées sur la figure 5.6, au lieu de $\tau_p = \tau_1 = 300 \pm 50$ fs, nous avons utilisé deux constantes de temps $\tau_2 = 50 \pm 5$ ps et $\tau_3 = 1.0 \pm 1$ ns. On note que le temps τ_2 trouvé pour les complexes cristallins est plus grand que le temps τ_2 que nous avons trouvé pour les complexes en solution.

5.7.2 Expériences de TRSH des complexes sous forme de cristaux

En accord avec l'équation (5.9) et avec le schéma des relaxations des complexes en solution (Fig. 5.9a), l'évolution temporelle du signal de TRSH dépend de l'évolution des populations N_1 , N_2 et N_3 des différents états excités. Ainsi, on devrait être en mesure d'ajuster les données expérimentales en utilisant le temps de relaxation que nous avons déterminé lors de l'ajustement des mesures de TRA. En fait, pour tenir compte de la chute rapide du signal de second harmonique juste après l'excitation de l'échantillon, en plus des trois constantes de temps $\tau_p = \tau'_1 = 300 \pm 50$ fs, $\tau'_3 = 50 \pm 5$ ps et $\tau'_4 = 1.0 \pm 1$ ns, il nous faut introduire un temps de relaxation additionnel $\tau'_2 = 5.0 \pm 0.3$ ps. Ce dernier est proche de la valeur que nous avons trouvé pour les complexes en solution. Il est donc certainement associé à la relaxation de l'état vibrationnellement excité avec $S=2$. Ainsi, pour tenir compte de ce nouveau temps τ'_2 , nous devons ajouter un nouvel état excité qui sera nommé ci-après N_3^* avec un niveau d'énergie compris entre les états N_2 et N_3 . C'est ce dernier état excité qui relaxe avec la constante de temps $\tau'_3 = 50 \pm 5$ ps. En conséquence, le processus de relaxation des complexes sous forme de cristaux est représenté sur la figure 5.9b au lieu de 5.9a. Ceci signifie que nous devons rajouter une autre équation différentielle

pour la nouvelle fraction de population :

$$\begin{aligned}
\frac{dP_1}{dt} &= \frac{\sigma_p I_{p0}}{\sqrt{\pi} \tau_p} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{\tau_p^2}\right) - \frac{P_1}{\tau_1'} \\
\frac{dP_2}{dt} &= \frac{P_1}{\tau_1'} - \frac{P_2}{\tau_2'} \\
\frac{dP_3^*}{dt} &= \frac{P_2}{\tau_2'} - \frac{P_3^*}{\tau_3'} \\
\frac{dP_3}{dt} &= \frac{P_3^*}{\tau_3'} - \frac{P_3}{\tau_4'}.
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Dans ce cas, en ajustant les paramètres, et en utilisant l'ensemble des constantes de temps τ_1' , τ_2' , τ_3' et τ_4' en partie déterminé lors de l'ajustement des expériences de TRA, nous avons été en mesure de reproduire correctement les données de TRSH (Fig. 5.7 en rouge). Les "poids" des exponentielles déterminés par l'ajustement sont proportionnels aux populations et à la susceptibilité optique du second ordre de l'état excité qui intervient dans la transition d'état de spin. Il est intéressant de noter que dans nos expériences, la grande différence entre les temps de relaxation $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3 \ll \tau_4$ permet de considérer que, pour un délai τ donné, toute la population des complexes est dans un état excité donné. Ainsi, par l'équation (5.10), connaissant la variation relative du signal de SH, $R(2\omega, \tau)$, et la variation relative de population des états excités $P_i(\tau)$, on est capable d'évaluer l'hyperpolarisabilité $\beta_i'^{(2)}$ des différents états excités. À partir de l'équation (5.10), on a :

$$\beta_i'^{(2)} = \beta_0'^{(2)} \left(1 - \frac{R_i(2\omega)}{2P_i}\right), \tag{5.13}$$

où $R_i(2\omega)$ est la variation relative du signal de SHG du i^{eme} état excité. Vu que, pour une intensité de pompe donnée, le rendement quantique de la transition d'état de spin des complexes Fe(II) est considéré comme étant égal à 100%, les expériences de TRA et de TRSH nous permettent alors d'évaluer P_i et $R_i(2\omega)$, puis ensuite d'obtenir le rapport $\beta_i'^{(2)}/\beta_0'^{(2)}$. Vu que la susceptibilité du second ordre des complexes dans l'état fondamental a déjà été estimée, $\chi_{111}^{(2)} = \chi_0^{(2)} \approx N_T \beta_0'^{(2)}$ [104], nous pouvons évaluer $\chi_{N_i}^{(2)}$ la susceptibilité optique du cristal pour les différents états excités ($\chi_{N_i}^{(2)} = \chi_{111}^{(2)*} \approx N_T \beta_i'^{(2)}$). Les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau 5.1.

| | |
|---|--|
| $\chi_0^{(2)} = \chi_{N_0}^{(2)}$ | $6.5 \pm 0.5 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ |
| $\chi_{N_1}^{(2)}$ | $1.0 \pm 0.5 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ |
| $\chi_{N_2}^{(2)}$ | $3.0 \pm 0.5 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ |
| $\chi_{N_3}^{(2)} \approx \chi_{N_3^*}^{(2)}$ | $6.0 \pm 0.5 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$ |

TABLEAU 5.1 -Susceptibilité optique du second ordre des complexes de Fe(II) dans leurs états excités.

5.8 Discussion

La grande susceptibilité de notre échantillon cristallin dans son état fondamental est principalement liée à une augmentation résonante de la susceptibilité non-linéaire du second ordre de ce composé à 540 nm qui est associée à la bande d'absorption MLCT.

Quand les complexes sont emmenés dans les états excités de la MLCT, la susceptibilité du second ordre des micro-cristaux chute rapidement pour atteindre 1 pm.V^{-1} . Une fois dans l'état HS ($S = 2$), la susceptibilité optique du second ordre des complexes augmente pour atteindre respectivement $\sim 3 \text{ pm.V}^{-1}$ et $\sim 6 \text{ pm.V}^{-1}$ dans ses états vibrationnellement excités et non-excités. Ces valeurs importantes indiquent que, une fois dans leurs états HS, l'hyperpolarisabilité des complexes augmentent à cause de la présence des bandes d'absorption 5T_2 vers 5E ou de la ${}^5\text{MLCT}$.

Alors que la plupart des constantes de temps que nous avons obtenues et qui sont associées à la relaxation de l'état LS et de l'état HS vibrationnellement excité, et qu'on a retrouvé pour nos expériences de TRSH et de TRA, sont en accord avec la littérature, on peut s'interroger sur l'origine de l'état N_3^* dont la constante de temps est $\tau'_3 \sim 50 \text{ ps}$. Pour tenir compte de cet état, nous proposons le processus suivant illustré sur la figure 5.10 qui représente un schéma de la dynamique : les molécules sont générées dans un état HS contraint et vibrationnellement excité (points rouge) en un temps τ'_1 par une impulsion laser sur le réseau constitué principalement de molécules LS (points bleu). Ensuite, en un temps τ'_2 après la relaxation vibrationnelle, la partie rouge du réseau s'étend puis en un temps τ'_3 le réseau se stabilise thermiquement après relâchement de la contrainte dans l'état HS. Enfin, en un temps τ'_4 , on a un retour à l'état LS. Ainsi, la propagation d'une onde acoustique a permis de changer la plupart des points bleu en rouge. Lors du changement de l'état LS à l'état HS, il y a une modification du volume des complexes associée à une modification de la taille de la liaison Fe-N. Ce changement de volume induit alors une contrainte locale sur les cristaux. Ainsi, nous proposons que N_3^* soit lié à cet état haut spin contraint. Il relaxe avec une constante de temps τ'_3 associée à la libération de la contrainte photo-induite par la propagation d'une onde acoustique à la vitesse du son v_s dans les micro-cristaux de taille caractéristique L . Une estimation grossière de cette constante de temps $\tau'_3 \sim L/2v_s \sim 41$ à 150 ps où $v_s \sim 3$ à $6 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ et $L \sim 0.9$ à $0.5 \mu\text{m}$ est en bon accord avec nos données.

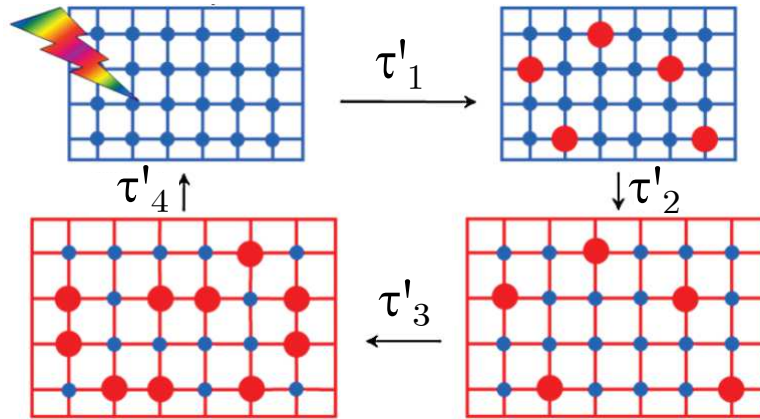


FIGURE 5.10 – Schéma de l'action de l'onde acoustique sur l'état LS. Tirée de [111].

5.9 Conclusions et perspectives

Nous avons effectué une photo-commutation ultra-rapide des propriétés optiques non-linéaires de matériaux à TS chiraux. La modulation des propriétés optiques non-linéaires du second ordre a lieu sur une échelle de temps ultra-courte. Nous avons montré que, lors de l'excitation, l'amplitude de la modulation est grande. De plus, nous avons montré

que le matériau étudié retrouvait ses propriétés initiales sur une période relativement courte. En fait, cette étude ouvre des possibilités intéressantes que nous souhaiterions explorer dans un avenir proche, telles que l'étude des propriétés de photo-commutation de quelques couches de composés à TS ou la modification du dichroïsme circulaire de ces composés lors de l'excitation. La technique TRSH que nous avons proposée devrait également permettre de mettre en évidence et de suivre la modification de la structure cristalline après excitation dans différents matériaux à TS, ainsi que dans de nombreux autres. Enfin, il convient de mentionner que, lors de l'excitation, toutes les propriétés optiques non-linéaires du matériau, telles que les propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre, devraient également être affectées. Des travaux dans ce sens sont en cours au sein de notre équipe.

Conclusion

L'objectif principal de ce travail était d'étudier les mécanismes de transport de charges dans les polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK dans le domaine THz.

Dans le premier chapitre introductif, nous nous sommes attachés à décrire une à une les notions importantes pour ce travail. Nous avons débuté par le rayonnement THz et ses applications puis, après avoir défini brièvement les expériences de spectroscopie THz qui ont été utilisées, nous nous sommes attardés sur les mécanismes généraux de transport des porteurs de charge, d'abord dans des semi-conducteurs de manière générale puis, plus précisément, dans une classe de semi-conducteur organique, les polymères conducteurs. Nous avons vu que les mécanismes de conduction dans les polymères conducteurs différaient du modèle de Drude et qu'il fallait donc trouver d'autres modèles potentiellement utilisables. Nous avons alors terminé ce chapitre en décrivant l'un des polymères conducteurs le plus connu, le PEDOT et plus précisément le PEDOT/PSS. Ce polymère possède certes une conductivité électrique élevée mais est tout de même instable à l'air et est insoluble dans la plupart des solvants communément utilisés. On a alors introduit le PEDOT/PSTFSIK, synthétisé au LCPO, qui est plus stable à l'air et qui est soluble dans plusieurs solvants habituellement utilisés.

Les différents modèles que nous avons utilisés ainsi que la manière dont on traite les données des deux expériences de spectroscopie THz sont détaillés au chapitre 2. En effet, dans ce chapitre nous avons décrit les mécanismes de conduction à l'œuvre dans les polymères conducteurs ainsi que la formation des polarons et des bipolarons. Ces quasi-particules sont des porteurs de charge associés à une déformation de la chaîne polymère. Pour les mécanismes de conduction, on peut schématiser un polymère conducteur comme un ensemble de zones conductrices bien délimitées par des zones non-conductrices. Nous avons alors développé deux modèles pour décrire ces mécanismes, d'une part le modèle de Drude-Smith qui étend le modèle de Drude en ajoutant un coefficient de piégeage qui permet de contraindre les porteurs et, d'autre part, le modèle de Dyre qui permet de séparer de façon nette une conduction de type Drude (inter-zones conductrices) et une par effet tunnel (intra-zones conductrices). L'avantage du modèle de Drude-Smith est qu'il ne possède que trois paramètres ajustables ce qui limite les erreurs possibles dans la détermination de ses paramètres mais il n'a pas d'interprétation physique simple pour la dynamique des porteurs. À l'inverse, le modèle de Dyre possède cinq paramètres ajustables, mais les contributions d'une conduction purement de type Drude et par effet tunnel sont bien séparées ce qui aide à percevoir l'impact de l'une ou l'autre. Dans le même chapitre, nous avons par la suite détaillé la façon de traiter les données des expériences de spectroscopie THz-TDS (THz Time Domain Spectroscopy) et spectroscopie OPTP (Optical Pump-THz Probe). Pour l'expérience de spectroscopie THz-TDS, en ajustant la fonction de transmission d'un échantillon obtenue expérimentalement par une fonction théorique par la méthode de l'approximant de Padé, de manière à obtenir le coefficient de réfraction complexe de l'échantillon et par suite la conductivité intrinsèque dans la plage de fréquences THz. Pour l'expérience de spectroscopie OPTP, nous avons développé une méthode de projection qui permet de simplifier le traitement des données en tra-

vaillant dans un domaine mixte (délai, fréquence). Nous avons alors terminé le chapitre en détaillant la manière dont on peut ajuster les données expérimentales par les modèles de Drude-Smith et de Dyre dans le cas de la spectroscopie OPTP.

Les montages expérimentaux en eux-mêmes sont détaillés dans le chapitre 3. Après avoir détaillé les propriétés du PEDOT/PSS et du PEDOT/PSTFSIK et défini les deux manières de déposer ces films sur des substrats, on a présenté la génération et la détection de rayonnements THz intenses. Au cours de ce travail, le rayonnement THz est généré par un plasma, lui-même créé dans l'air par la superposition d'un faisceau à 800 nm et de son second harmonique. Nous avons utilisé une détection électro-optique qui permet de détecter le champ THz par effet Pockels. Puis, après avoir détaillé l'expérience de spectroscopie THz-TDS, nous avons décrit l'expérience de spectroscopie OPTP qui permet d'étudier la dynamique des porteurs de charge là où l'expérience de spectroscopie THz-TDS permet seulement d'apporter des informations sur les caractéristiques intrinsèques des matériaux. Par la suite, nous avons décrit la façon dont on retarde les impulsions les unes par rapport aux autres pour obtenir directement la carte bidimensionnelle du changement de champ THz en fonction du délai u entre l'impulsion pompe optique et l'impulsion d'échantillonnage et t le délai entre l'impulsion THz et l'impulsion d'échantillonnage. Finalement, nous avons décrit l'expérience de spectroscopie pompe optique-sonde optique et nous avons utilisé ces expériences pour en déduire les propriétés intrinsèques des substrats que nous avons utilisés au cours de ce travail, le PEHD, le quartz- α et le PET. Nous en avons alors déduit que seuls le PEHD et le quartz-alpha pouvaient potentiellement être utilisés pour y déposer nos films de PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK.

Après avoir présenté les montages expérimentaux dans le chapitre 3 et la manière de traiter les données issues des expériences au chapitre 2, nous en arrivons aux résultats des expériences et à leur analyse. Ceci fait l'objet du chapitre 4. Que ce soit pour l'expérience de spectroscopie THz-TDS ou de spectroscopie OPTP, nous avons d'abord donné les résultats pour le PEDOT/PSS puis nous les avons comparés à ceux obtenus pour le PEDOT/PSTFSIK. Par exemple, pour la spectroscopie THz-TDS, on a montré que ces deux polymères conducteurs possèdent une transmission presque constante sur toute la plage de fréquences considérées. Par contre, le PEDOT/PSTFSIK possède une conductivité d.c. plus faible (deux fois moindre) que celle du PEDOT/PSS. Nous avons ensuite ajusté la conductivité complexe avec les modèles de Drude-Smith et de Dyre. Dans le cas du modèle de Drude-Smith, on trouve, pour les deux polymères, un coefficient de piégeage proche de -0.5 et on trouve également un bon accord entre la conductivité d.c. ainsi obtenue et celle mesurée au LCPO par la méthode des quatre points. Pour le modèle de Dyre, on obtient une valeur de f beaucoup plus grande que celle mesurée au LCPO basée sur des mesures d'AFM. Deux raisons ont été évoquées pour expliquer cet écart. En effet, on sait que les mesures d'AFM ne sondent que la surface de l'échantillon mais ne nous apprennent rien sur la répartition des zones conductrices et non-conductrices sur le volume. Mais aussi, le modèle de Dyre possède un grand nombre de paramètres ajustables ce qui peut créer des incertitudes sur la valeur des paramètres. De plus, avec le modèle de Dyre, on a montré que pour le PEDOT/PSS, les contributions à la conduction par les charges libres et par effet tunnel sont assez différentes en ordre de grandeur alors que pour le PEDOT/PSTFSIK, elles étaient du même ordre. Le fait que l'on ne voit pas cet effet pour le modèle de Drude-Smith vient peut-être du fait que celui-ci ne présente pas une séparation aussi nette entre la conduction par les charges libres et par effet tunnel que dans le cas du modèle de Dyre. Pour la spectroscopie OPTP, à partir des formules pour la photoconductivité données au chapitre 2, on a obtenu celle-ci pour les films de PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK. Ensuite, par l'ajustement avec les modèles de Drude-Smith et de Dyre, on a pu tracer l'évolution de la variation des différents paramètres des deux modèles en fonction du délai u . Pour le PEDOT/PSS, tous les paramètres relaxent exponentiellement suite à la

photoexcitation. Cette relaxation comprend deux temps. Pour le PEDOT/PSTFSIK, la tendance est la même mais il apparaît un creux aux alentours de $u = 4.3$ ps pour tous les paramètres des deux modèles. Suite à cette étude des porteurs, on a pu envisager un scénario possible pour décrire l'impact de la pompe optique sur les films en étudiant la dynamique de relaxation des porteurs. En effet, les résultats de l'expérience pompe-sonde optiques nous indiquent que pour le PEDOT/PSS et le PEDOT/PSTFSIK, l'absorption augmente puis décroît exponentiellement lorsque l'on pompe la bande bipolaronique et que l'on sonde la bande polaronique. Il est important de préciser que la décroissance exponentielle peut seulement être ajustée avec deux temps du même ordre que ceux obtenus pour la variation des paramètres des modèles de Drude-Smith et de Dyre. De plus, parmi ces paramètres, la variation de la pulsation plasma $\Delta\omega_p$ est proportionnelle au changement de la densité de porteurs ΔN induit par la pompe. Ainsi, le fait que $\Delta\omega_p$ augmente au moment de la photoexcitation puis décroît exponentiellement par la suite est cohérent avec les résultats des expériences pompe-sonde optiques seulement si on suppose que ΔN correspond à la densité de polarons photo-induits. Le scénario envisagé est donc le suivant : Au moment de la photoexcitation dans la bande bipolaronique, l'énergie est telle que les bipolarons se brisent en charges non-piégées. Celles-ci se piègent alors pour créer des polarons pendant un temps très court puis se recombinent pour reformer des bipolarons pendant un temps plus long. Les différents temps de relaxation obtenus sont cohérents avec ce scénario.

Enfin, dans le chapitre 5, nous avons étudié un sujet très différent. En effet, dans ce chapitre, on a décrit deux méthodes optiques pour mesurer la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 de matériaux à transition d'état de spin chiraux dans leur état excité. Ces travaux ont été faits dans le cadre du développement du montage pompe-sonde optiques utilisé pour étudier les polymères conducteurs. Habituellement, ces composés sont centrosymétriques et interdisent donc tout effet non-linéaire mais ici, on étudie les propriétés non-linéaires d'un composé chiral non-centrosymétrique, le $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Delta-\text{As}_2(\text{tartarate})_2)$ et le $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\Lambda-\text{As}_2(\text{tartarate})_2)$. La première expérience effectuée est une mesure d'absorption résolue en temps (TRA) pour ces complexes en solution dans l'acétonitrile et sous forme de cristaux. Nous avons ensuite effectué des expériences de génération de second harmonique résolues en temps (TRSH) pour les complexes sous forme de cristaux. Ces expériences ont montré qu'il était possible de mettre en évidence certains mécanismes de relaxation qu'une expérience usuelle de spectroscopie TRA ne permet pas d'étudier.

À l'issue de la thèse, deux voies, au moins, peuvent être explorées pour approfondir nos connaissances concernant l'étude par spectroscopie THz des polymères conducteurs.

En effet, un montage expérimental de spectroscopie THz bidimensionnelle est actuellement en cours de développement au laboratoire. Ce dispositif permettra d'étudier plus finement les modes et les aspects non-linéaires de matériaux tels que les polymères conducteurs. Dans ce genre d'expérience, on fait se propager deux impulsions THz séparées d'un certain délai pour exciter un matériau. On mesure alors le champ rayonné par le matériau suite à cette excitation. Ce champ est représenté par une carte bidimensionnelle comme dans le cas de la spectroscopie OPTP où les deux délais sont celui entre les deux impulsions THz et le délai entre l'une des impulsions THz et l'impulsion d'échantillonnage. Finalement, en effectuant une transformation de Fourier suivant les délais, on peut obtenir des informations sur les propriétés non-linéaires des matériaux et les couplages pouvant exister entre les différents degrés de liberté au sein du système (interaction porteur-porteur, interaction porteur-chaîne).

Le second dispositif concerne la fabrication d'électrodes déposées sur des substrats de polymères conducteurs. En effet, vu que les polymères conducteurs sont des semi-conducteurs, déposer des électrodes dessus permettrait à terme de fabriquer des antennes

photoconductrices à base de ces polymères, mais à un coût moindre que pour les antennes utilisées couramment dans les laboratoires. En effet, les temps de relaxation des porteurs dans les polymères conducteurs étant relativement courts (~ 1 ps), on s'attend à ce que le champ rayonné par des antennes photoconductrices à base de polymères conducteurs émettent un champ THz avec une bande spectrale de l'ordre du THz.

Bibliographie

- [1] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer. How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma. *Nature*, 414 :286, 2001.
- [2] D. G. Cooke, A. N. MacDonald, A. Hryciw, J. Wang, Q. Li, A. Meldrum, and F. A. Hegmann. Transient terahertz conductivity in photoexcited silicon nanocrystal films. *Phys. Rev. B*, 73 :193311, 2006.
- [3] R. H. M. Groeneveld and D. Grischkowsky. Picosecond time-resolved far-infrared experiments on carriers and excitons in gaas-algaas multiple quantum wells. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11 :2502, 1994.
- [4] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer. Terahertz spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 106 :878, 2002.
- [5] M. Schall, M. Walther, and P. U. Jepsen. Fundamental and second-order phon processes in cdte. *Phys. Rev. B*, 64 :094301, 2001.
- [6] M. Walther, B. M. Fischer, and P. U. Jepsen. Noncovalent intermolecular forces in polycrystalline and amorphous saccharides in the far infrared. *Chem. Phys.*, 288 :261, 2003.
- [7] C. Ronne, L. Thrane, P. O. Astrand, A. Wallqvist, K. V. Mikkelsen, and S. R. Keiding. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by thz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 107 :5319, 1997.
- [8] C. Winnewisser, F. Lewen, and H. Helm. Transmission characteristics of dichroic filters measured by thz time-domain spectroscopy. *Appl. Phys. A*, 66 :593, 1998.
- [9] R. Wilk, N. Vieweg, O. Kopschinski, and M. Koch. Liquid crystal based electrically switchable bragg structure for thz waves. *Opt. Express.*, 17 :7377, 2009.
- [10] G. Gallot, S. P. Jamison, R. W. McGowan, and D. Grischkowsky. Terahertz waveguides. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17 :851, 2000.
- [11] Z. P. Jian, J. Pearce, and D. M. Mittleman. Defect modes in photonic crystal slabs studied using terahertz time-domain spectroscopy. *Opt. Lett.*, 29 :2067, 2004.
- [12] W. J. Padilla, A. J. Taylor, C. Highstrete, M. Lee, and R. D. Averitt. Dynamical electric and magnetic metamaterial response at terahertz frequencies. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :107401, 2006.
- [13] E. V. Loewenstein. The history and current status fourier transform spectroscopy. *Appl. Opt.*, 5 :845, 1966.

- [14] K. D. M. Moeller and W. G. Rothschild. Far-infrared spectroscopy. *Wiley Interscience, New York*, 1971.
- [15] M. van Exter, C. Fattinger, and D. Grischkowsky. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor. *Opt. Lett.*, 14 :1128, 1989.
- [16] J. D. Kafka, M. L. Watts, and J. W. J. Pieterse. Picosecond and femtosecond pulse generation in a regeneratively mode-locked titanium:sapphire laser. *IEEE J. Quantum Electron.*, 28 :2151, 1992.
- [17] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. Vanexter, and C. Fattinger. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7 :102006, 1990.
- [18] M. van Exter and D. Grischkowsky. Carrier dynamics of electrons and holes in moderately doped silicon. *Phys. Rev. B*, 41 :12140, 1990.
- [19] N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky. Electrical characterization to 4 thz of n- and p-type gaas using thz time-domain spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 61 :840, 1992.
- [20] J. T. Kindt and C. A. Schmuttenmaer. Theory for determination of the low-frequency time-dependent response function in liquids using time-resolved terahertz pulse spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 110 :8589, 1999.
- [21] H. Nemeč, F. Kadlec, and P. Kuzel. Methodology of an optical pump-thz probe experiment : an analytical frequency-domain approach. *J. Chem. Phys.*, 117 :8454, 2002.
- [22] E. Hendry, M. Koeberg, J. M. Schins, H. K. Nienhuys, V. Sundstrom, L. D. A. Siebbeles, and A. Bonn. Interchain effects in the ultrafast photophysics of a semiconducting polymer : Thz time-domain spectroscopy of thin films and isolated chains in solution. *Phys. Rev. B*, 71 :125201, 2005.
- [23] H. Nemeč, F. Kadlec, C. Kadlec, P. Kuzel, and P. Jungwirth. Ultrafast far-infrared dynamics probed by thz pulses : a frequency-domain approach ii. applications. *J. Chem. Phys.*, 122 :104504, 2005.
- [24] H. Nemeč, F. Kadlec, S. Surendran, P. Kuzel, and P. Jungwirth. Ultrafast far-infrared dynamics probed by thz pulses : a frequency-domain approach i. model systems. *J. Chem. Phys.*, 122 :104503, 2005.
- [25] H. K. Nienhuys and V. Sundstrom. Influence of plasmons on terahertz conductivity measurements. *Phys. Rev. B*, 71 :235110, 2005.
- [26] J. M. Schins, E. Hendry, M. Bonn, and H. G. Muller. Retrieving the susceptibility from time-resolved terahertz experiments. *J. Chem. Phys.*, 127 :094308, 2007.
- [27] J. M. Schins. Thin-sample limit for time-resolved terahertz spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :172110, 2010.
- [28] F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze, and M. Dietrich AND. Polythiophenes, process for. their preparation and their use. brevet 339 340 (bayer ag). 1988.

- [29] B. Cho, S. K. Park, J. Baek, S. H. Oh, E. Y. Koo Lee, and M. M. Sung. Single-crystal poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires with ultrahigh conductivity. *Nano Letters*, 14 :3321, 2014.
- [30] S. Kirchmeyer and K. Reuter. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.*, 15 :2077, 2005.
- [31] G. Heywang and F. Jonas. Poly(alkylenedioxythiophene)s - new, very stable conducting polymers. *Advanced Materials*, 4 :116, 1992.
- [32] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, and O. Ingans. Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer*, 35 :1347, 1994.
- [33] A. G. MacDiarmid, R. J. Mammone, R. B. Kaner, and S. J. Porter. The concept of "doping" of conducting polymers : the role of reduction potentials. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 314 :3, 1985.
- [34] L. Thanh-Hai, K. Yukyung, and Y. Hyeonseok. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 150 :9, 2017.
- [35] F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein. Transport studies of protonated emeraldine polymer : a granular polymeric metal system. *Phys. Rev. B*, 36 :3475, 1987.
- [36] H. Isotalo, J. Laakso, P. Kuivalainen, H. Stubb, J.-E. Österholm, and P. Yli-Lahti. Charge transport in fecl₃-doped polyethylenevinylacetate-polyoctylthiophene blends. *Phys. Stat. Sol.*, 154 :305, 1989.
- [37] M. Omastova, S. Koslina, J. Pionteck, A. Janke, and J. Pavlinec. Electrical properties and stability of polypyrrole containing conducting polymer composites. *Synthetic Metals*, 81 :49, 1996.
- [38] B. Sixou, N. Mermilliod, and J. P. Travers. Aging effects on the transport properties in conducting polymer polypyrrole. *Phys. Rev. B*, 53 :4509, 1996.
- [39] P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Ann. Phys.*, 306 :566, 1900.
- [40] N. V. Smith. Classical generalization of the drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B*, 64 :155106, 2001.
- [41] T. L. Cocker *et al.* Microscopic origin of the drude-smith model. *Phys. Rev. B*, 96 :205439, 2017.
- [42] F. Yan *et al.* Solvent doping of pedot/pss : effect on thz optoelectronic properties and utilization in thz devices. *J. Phys. Chem. C*, 119 :6813, 2015.
- [43] J. C. Dyre. A simple model of ac hopping conductivity in disordered solids. *Phys. Lett.*, 108A :457, 1985.
- [44] J. C. Dyre. The random freeenergy barrier model for ac conduction in disordered solids. *J. Appl. Phys.*, 64 :2456, 1988.
- [45] K. Shimakawa and S. Kasap. Dynamics of carrier transport in nanoscale materials : origin of non-drude behavior in the thz frequency range. *Appl. Sci.*, 6 :50, 2016.

- [46] H. J. Joyce *et al.* A review of the electrical properties of semiconductor nano-wires : insights gained from thz conductivity spectroscopy. *Semicond. Sci. Technol.*, 31 :103003, 2016.
- [47] L. Duvillaret, F. Garet, and J.-L. Coutaz. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy. *Selected Topic in Quantum Electronics*, 2 :729, 1996.
- [48] Q. Bai *et al.* Efficient and intuitive method for the analysis of light scattering by a resonant nanostructure. *Opt. Express*, 21 :27371, 2013.
- [49] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer. Transient photoconductivity in gaas as measured by time-resolved thz spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 62 :15764, 2000.
- [50] H. Nemeč, F. Kadlec, and P. Kuzel. Propagation of thz pulses in photoexcited media : analytical theory for layered system. *J. Chem. Phys.*, 127 :024506, 2007.
- [51] N. Koch *et al.* The role of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) :poly(styrenesulphonate) as a hole injection layer in a blue-emitting polymer light-emitting diode. *J. Appl. Phys.*, 7 :104506, 2008.
- [52] M. Weber. Terahertz transmission spectroscopy of the organic polymer : Pedot :pss. diplomarbeit. 2009.
- [53] S. Kirchmeyer and K. Reuter. Scientific importance, properties and growing applications of poly (3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem*, 15 :2077, 2005.
- [54] F. Yan *et al.* Solvent doping of pedot/pss : Effect on terahertz optoelectronic properties and utilization in terahertz devices. *J. Phys. Chem. C*, 119 :6813, 2015.
- [55] A. I. Hofmann *et al.* An alternative anionic polyelectrolyte for aqueous pedot dispersions : toward printable transparent electrodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 :8506, 2015.
- [56] G. Howatt and R. Breckenridge. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 :237, 1947.
- [57] R. Runk and M. Andrejco. A precision tape casting machine for fabricating thin ceramic tapes. *A. Ceram. Soc. Bull.*, 54(2) :199, 1975.
- [58] Y. Chou, Y. Ko, and M. Yan. Fluid flow model for ceramic tape casting. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(10) :395, 1987.
- [59] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and C. G. Peck. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *J. Appl. Phys.*, 29 :858, 1958.
- [60] D. Meyerhofer. Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.*, 49 :3993, 1978.
- [61] D. E. Bomside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven. On the modeling of spin coating. *J. Imaging Techn.*, 13 :122, 1987.
- [62] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell, and D. W. Hess. A mathematical model for spin coating of polymer resists. *J. Appl. Phys.*, 56 :1199, 1984.

- [63] C. J. Lawrence. The mechanics of spin coating of polymer films. *Phys. Fluids*, 31 :2786, 1988.
- [64] C. J. Lawrence. Spin coating with slow evaporation. *Phys. Fluids*, A2 :453, 1990.
- [65] C. J. Lawrence and W. Zhou. Spin coating of non-newtonian fluids. *J. of non-Newtonian fluid mechanics*, 39 :137, 1991.
- [66] T. Ohara, Y. Matsumoto, and H. Ohashi. The film formation dynamics in spin coating. *Phys. Fluids*, A1 :1949, 1989.
- [67] S. Shimoji. A new analytical model for spin coating process with solvent evaporation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 :905, 1987.
- [68] S. A. Jenekhe. Effects of solvent mass transfer on flow of polymer solutions on a flat rotating disk. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23 :425, 1984.
- [69] D. Auston, K. Cheung, J. Valdmanis, and D. Kleinman. Cherenkov radiation from femtosecond optical pulses in electro-optic media. *Phys. Rev. Lett.*, 53(16) :1555, 1984.
- [70] A. Wojdyla. Polarisation des impulsions térahertz et développement de l'imagerie par réflexion interne totale pour l'étude d'objets d'intérêt biologique. thèse de doctorat. 2011.
- [71] A. Bonvalet, M. Joffre, J. L. Martin, and A. Migus. Generation of ultrabroadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 mhz repetition rate. *Appl. Phys. Lett.*, 67(20) :2907, 1995.
- [72] N. Karpowicz, J. Dai, X. Lu, Y. Chen, M. Yamaguchi, H. Zhao, X-C Zhang, L. Zhang, C. Zhang, M. Price-Gallagher, C. Fletcher, O. Mamer, A. Lesimple, and K. Johnson. Coherent heterodyne time-domain spectrometry covering the entire "terahertz gap". *Appl. Phys. Lett.*, 92 :011131, 2008.
- [73] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 20 :1307, 1965.
- [74] A. M. Perelomov, V. S. Popov, and M. V. Terent'ev. Ionization of atoms in a alternating electric field. *Sov. Phys. JETP*, 23 :924, 1966.
- [75] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov. Effects of solvent mass transfer on flow of polymer solutions on a flat rotating disk. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23 :425, 1984.
- [76] F. A. Ilkov, J. E. Decker, and S. L. Chin. Ionization of atoms in the tunneling regime with experimental evidence using hg atoms. *J. Phys. B*, 25 :4005, 1992.
- [77] K. Y. Kim, J. H. Glowina, A. J. Taylor, and G. Rodriguez. Terahertz emission from ultrafast ionizing air in symmetry-broken laser fields. *Opt. Soc. Am.*, 15 :4577, 2007.
- [78] V. A. Andreeva, O. G. Kosareva, N. A. Panov, D. E. Shipilo, P. M. Solyankin, M. N. Esaulkov, P. González de Alaiza Martinez, A. P. Shkurinov, V. A. Makarov, L. Bergé, and S. L. Chin. Ultrabroad terahertz spectrum generation from an air-based filament plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :063902, 2016.
- [79] S. Casalbuoni *et al.* Numerical studies on the electro-optic detection of femtosecond electron bunches. *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, 11 :072802, 2008.

- [80] Q. Wu and X.-C. Zhang. Free-space electro-optics sampling of mid-infrared pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 71 :1285, 1997.
- [81] G. Gallé, G. Jonusauskas, M. Tondusson, C. Mauriac, J. F. Letard, and E. Freysz. Transient absorption spectroscopy of the $[\text{fe}(\text{2 ch}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ complex : Study of the high spin \leftrightarrow low spin relaxation of an isolated iron(ii) complex. *J. Phys. Chem. Lett.*, 556 :82, 2013.
- [82] J. Tribollet *et al.* Transient absorption spectroscopy of the $[\text{fe}(\text{2 ch}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ complex : Study of the non-radiative relaxation of an isolated iron(ii) complex. *J. Phys. B*, 25 :4005, 1992.
- [83] B. Dorner *et al.* Phonon dispersion branches in α quartz. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 13 :6607, 1980.
- [84] P. D. Cunningham. Accessing terahertz complex conductivity dynamics in the time-domain. *IEEE*, 3 :494, 2013.
- [85] P. Gütllich and H. A. Goodwin (Eds.). Spin crossover in transition metal compounds i-iii topics in current chemistry. *Springer*, 2004.
- [86] J.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes. Towards spin crossover applications. *Top. Curr. Chem.*, 235 :221, 2004.
- [87] A. Hauser. Intersystem crossing in the $[\text{fe}(\text{ptz})_6](\text{bf}_4)_2$ spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole). *J. Chem. Phys.*, 94 :2741, 1991.
- [88] A. Hauser. Light-induced spin crossover and the high-spin \rightarrow low-spin relaxation. *Top. Curr. Chem*, 234 :155, 2004.
- [89] A. Hauser. High-spin \rightarrow low-spin relaxation kinetics and cooperative effects in the $[\text{fe}(\text{ptz})_6](\text{bf}_4)_2$ and $[\text{zn}_{1-x}\text{fe}_x(\text{ptz})_6](\text{bf}_4)_2$ (ptz = 1-propyltetrazole) spin-crossover systems. *Chem. Phys. Lett.*, 124 :543, 1986.
- [90] O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, J.-F. Létard, and E. Freysz. Mechanism for optical switching of the spin crossover $[\text{fe}(\text{nh}_2\text{-trz})_3](\text{br})_2 \cdot 3\text{h}_2\text{o}$ compound at room temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 :3044, 2010.
- [91] J.J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, and H. Toftlund. Spin-state relaxation dynamics in iron(ii) complexes : solvent on the activation and reaction and volumes for the $^1\text{a} \leftrightarrow ^5\text{t}$ interconversion. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 23 :1575, 1984.
- [92] C. Brady, J.J. McGarvey, J.K. McCusker, H. Toftlund, and D.N. Hendrickson. Time-resolved relaxation studies of spin crossover systems in solution. *Top. Curr. Chem.*, 235 :1, 2004.
- [93] J.K. McCusker. Femtosecond absorption spectroscopy of transition metal charge-transfer complexes. *Acc. Chem. Res.*, 36 :876, 2003.
- [94] J.K. McCusker, K.N. Walda, R.C. Dunn, J.D. Simon, D. Magde, and D.N. Hendrickson. Sub-picosecond $\delta s = 2$ intersystem crossing in low-spin ferrous complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 :6919, 1992.
- [95] N.H. Damrauer and J.K. McCusker. Ultrafast dynamics in the metal-to-ligand charge transfer excited-state evolution of $[\text{ru}(4,4'\text{-diphenyl-2,2'-bipyridine})_3]^{2+}$. *J. Phys. Chem. A*, 103 :8440, 1999.

- [96] J.E. Monat and J.K. McCusker. Femtosecond excited-state dynamics of an iron(ii) prolypyridyl solar cell sensitizer model. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 :4092, 2000.
- [97] E.A. Juban, A.L. Smeigh, J.E. Monat, and J.K. McCusker. Ultrafast dynamics of ligand-field excited states. *Coord. Chem. Rev.*, 250 :1783, 2006.
- [98] A.L. Smeigh, M. Creelman, R.A. Mathies, and J.K. McCusker. Femtosecond time-resolved optical and raman spectroscopy of photoinduced spin crossover : temporal resolution of low-to-high spin optical switching. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :14105, 2008.
- [99] N. Huse, M. Khalil, T.K. Kim, A.L. Smeigh, L. Jamula, J.K. McCusker, and R.W. Schoenlein. Probing reaction dynamics of transition-metal complexes *in solution* via time-resolved x-ray spectroscopy. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 148 :12043, 2009.
- [100] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. Van Mourik, Ch. Bressler, and M. Chergui. Ultrafast nonadiabatic dynamics of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :8199, 2007.
- [101] C. Consani, M. Prémont-Schwarz, A. Elnahhas, Ch. Bressler, F. Van Mourik, A. Cannizzo, and M. Chergui. Vibrational coherences and relaxation in the high-spin state of aqueous $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 :7184, 2009.
- [102] A. Cannizzo, C.J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, Ch. Bressler, F. Van Mourik, and M. Chergui. Light-induced spin crossover in Fe(ii)-based complexes : The full photocycle unraveled by ultrafast optical and x-ray spectroscopies. *Coord. Chem. Rev.*, 254 :2677, 2010.
- [103] J. Tribollet, G. Galle, G. Jonusauskas, D. Deldicque, M. Tondusson, J.F. Létard, and E. Freysz. Transient absorption spectroscopy of the iron(ii) $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complex : Study of the non-radiative relaxation of an isolated iron(ii) complex. *Chem. Phys. Lett.*, 513 :42, 2011.
- [104] A. Iazzolino, A. Ould Hamouda, A. Naïm, O. Stefànczyk, P. Rosa, and E. Freysz. Nonlinear optical properties and application of a chiral and photostimulable iron(ii) compound. *Appl. Phys. Lett.*, 110 :161908, 2017.
- [105] A. Naim, Y. Bouhadja, M. Cortijo, E. Duverger-Nédellec, H.D. Flack, E. Freysz, P. Guionneau, A. Iazzolino, A. Ould Hamouda, P. Rosa, O. Stefànczyk, A. Valentin-Pérez, and M. Zeggar. Design and study of structural linear and nonlinear optical properties of chiral $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complexes. *Inorg. Chem.*, 57 :14501, 2018.
- [106] R.W. Boyd. Nonlinear optics, 3rd ed. *Academic Press : Boston*, 2008.
- [107] S.K. Kurtz and T.T. Perry. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.*, 39 :3798, 1968.
- [108] R. Bertoni, M. Lorenc, A. Tissot, M. Servol, M.-L. Boillot, and E. Collet. Femtosecond spin-state photoswitching of molecular nanocrystals evidenced by optical spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51 :7485, 2012.
- [109] C. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. Elnahhas, R.M. Van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, and M. Kaiser. et al. Femtosecond xanes study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron(ii) complex. *Science*, 323 :489, 2009.

- [110] M. Cammarata, R. Bertoni, M. Lorenc, H. Cailleau, S. Di Matteo, C. Mauriac, S.F. Matar, H. Lemke, M. Chollet, and S. Ravy. Sequential activation of molecular breathing and bending during spin-crossover photoswitching revealed by femtosecond optical and x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 113 No. 227402 :227402, 2014.
- [111] M. Lorenc, J. Hébert, N. Moisan, E. Trzop, M. Servol, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M.L. Boillot, E. Pointecorvo, M. Wulff, S. Koshihara, and E. Collet. Successive dynamical steps of photoinduced switching of a molecular fe(iii) spin-crossover material by time-resolved x-ray diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :028301, 2009.

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur l'étude des mécanismes de transport de charges au sein des polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK dans le domaine térahertz (THz). Ces polymères conducteurs viennent du LCPO.

En premier lieu, nous avons étudié les propriétés intrinsèques de ces matériaux dans le domaine THz à partir d'une expérience de spectroscopie THz-TDS. Ceci a permis d'une part de montrer que la transmission des deux polymères est quasi-constante sur la plage de fréquences considérées et d'autre part que la conductivité intrinsèque du PEDOT/PSS est plus importante que celle du PEDOT/PSTFSIK. Ce dernier résultat a été obtenu en ajustant les données de conductivité par deux modèles de conduction bien distincts. Le premier est le modèle de Drude-Smith qui étend le modèle de Drude par l'ajout d'un coefficient de piégeage, il ne possède que peu de paramètres ajustables. Le second, le modèle de Dyre, permet de prendre en compte la structure en grains des polymères conducteurs. Il possède néanmoins un grand nombre de paramètres ajustables. Les mesures de conductivité en régime continu obtenues à partir des modèles sont en accord avec les mesures effectuées au LCPO.

Nous avons ensuite caractérisé le comportement des polymères conducteurs PEDOT/PSS et PEDOT/PSTFSIK soumis à une impulsion femtoseconde centrée dans la bande bipolaronique de ces matériaux en plus de l'impulsion THz déjà présente. En utilisant les modèles de Drude-Smith et de Dyre, nous avons pu étudier le changement de conductivité induit par l'impulsion femtoseconde dans le domaine THz en supposant que les paramètres ajustables des modèles dépendent maintenant du délai entre l'impulsion femtoseconde et l'impulsion THz. Finalement, en étudiant les réponses du PEDOT/PSS et du PEDOT/PSTFSIK pour différentes intensités de pompe dans le cadre d'une expérience tout-optique où on pompe dans la bande bipolaronique et où on sonde dans la bande polaronique des polymères conducteurs, on a pu échafauder un scénario plausible pour l'impact de la pompe optique dans ces matériaux.

Mots-clés : Spectroscopie THz-TDS, Spectroscopie pompe optique-sonde THz, Polymères conducteurs, Polarons, Modèle de Drude-Smith, Modèle de Dyre.

Abstract

This thesis project aims to study transport mechanisms in conducting polymers PEDOT/PSS and PEDOT/PSTFSIK in the terahertz (THz) domain. These two polymers come from LCPO laboratory.

First of all, we studied intrinsic properties of these materials in the THz domain with a THz-TDS experiment. This drove us to show that their transmission is quasi-constant in the THz domain and that the intrinsic conductivity is larger for PEDOT/PSS than PEDOT/PSTFSIK. This last result has been obtained by using two different fitting models of conduction. The first model, so-called Drude-Smith model, extend the Drude model by adding a trap parameter. It also possess only few fitting parameters. The second one, the Dyre model, take into account of the grain structure of polymers. Nevertheless, it has several fitting parameters. We obtained a direct current conductivity of polymers that is in excellent agreement with LCPO measurements.

Among these, we characterized the behavior of PEDOT/PSS and PEDOT/PSTFSIK under a femtosecond pulse centered in the bipolaronic band. We also have the THz pulse. By using Drude-Smith and Dyre models, we were able to study the change of conductivity induced by the femtosecond pulse in the THz domain. In this case, we supposed that fitting parameters have to be a function of the delay between the femtosecond pulse and the THz pulse. Finally, by studying PEDOT/PSS and PEDOT/PSTFSIK responses for different pump intensity in a full optic experiment, where we pumped on the bipolaronic band and probed on the polaronic band, we were able to construct a possible scenario for the impact of the optical pump in these materials.

Key-words : THz-TDS spectroscopy, Optical pump-THz probe spectroscopy, Conducting polymers, Polarons, Drude-Smith model, Dyre model.