

Centre Énergie Matériaux Télécommunications

**GÉNÉRATION, CARACTÉRISATION ET APPLICATION DES
IMPULSIONS LASER ULTRA-BRÈVES :
LA SPECTROSCOPIE D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS POUR
L'ÉTUDE DES DYNAMIQUES ULTRARAPIDES DU DIOXYDE DE
VANADIUM (VO₂)**

Par
Elissa Haddad

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

François Vidal
INRS - EMT

Examineur externe

Jean-Michel Ménard
Département de physique
Université d'Ottawa

Examineur externe

Denis Seletskiy
Département de génie physique
Polytechnique Montréal

Directeur de recherche

François Légaré
INRS - EMT

REMERCIEMENTS

Tout le travail de cette thèse n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreux collègues et ami(e)s à travers cette aventure des six dernières années. Vous avez mon éternelle gratitude !

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de recherche, le professeur François Légaré, pour son soutien et ses encouragements constants tout au long de cette thèse, même quand je doutais de moi. Il a été un mentor remarquable, avec sa passion contagieuse pour la science, et m'a donné accès à tellement d'opportunités, je lui en suis très reconnaissante. Il m'a donné beaucoup de liberté dans mon projet, m'a permis de participer à des collaborations variées, à des conférences un peu partout dans le monde et à une foule de projets connexes. Je me considère choyée d'avoir été son étudiante et je le remercie profondément pour toute sa générosité.

Je remercie également toute l'équipe technique de ALLS, Heide Ibrahim, Stéphane Payeur, Joël Maltais, et tout particulièrement, Antoine Laramée et Philippe Lassonde, pour leur soutien continu et leur présence chaleureuse au laboratoire. Votre expertise précieuse est derrière tous les résultats de cette thèse. Antoine, merci pour ton éternelle bonne humeur, pour ton souci du travail bien fait et d'avoir supporté mes choix musicaux au laboratoire sans te plaindre. Philippe, merci pour ta patience, toi qui m'as presque tout appris de la photonique expérimentale à mon arrivée à l'INRS à la maîtrise, et pour les belles discussions au laboratoire. Toutes ces heures passées au laboratoire n'auraient pas été pareilles sans vous. Les journées étaient d'ailleurs bien longues lorsque vous n'étiez pas au laboratoire...

Merci à mes premiers collègues et ami(e)s de ALLS, Adrien Leblanc, Vincent Gruson et Mina Bionta qui étaient présents à mes premiers balbutiements au laboratoire et ont répondu à toutes mes questions avec patience. Mina, je te remercie de m'avoir transmis tes connaissances pointues sur le projet que tu avais entamé pendant ton postdoc. Merci particulier à Aborz Ehteshami, pour m'avoir accompagné 7 jours par semaine pendant le fameux été 2020 au laboratoire. Je ne serai jamais allée au bout des expériences sans son aide et sa présence motivante au laboratoire. Je remercie également Ojoon Kwon, Fan Guangyu, Reza Safaei et Gilles Dalla-Barba pour les bons moments passés au laboratoire et pour toutes les discussions enrichissantes. Merci à Katherine Légaré pour ses conseils judicieux, les belles discussions et les bons moments passés dans les conférences, elle a été un modèle pour moi pendant cette thèse ! Je remercie également chaleureusement Gaëtan Jargot, Adrien Longa et Mayank Kumar avec qui je me suis bien amusée autant à l'INRS que dans les conférences, merci pour toutes les discussions et les encouragements, sans lesquels j'aurais eu du mal à terminer.

Je remercie également mes collègues d'un peu partout dans le monde que j'ai eu la chance de croiser pendant mon doctorat. Merci à Richard Hollinger, qui a généreusement partagé toute son expérience sur la génération d'harmoniques d'ordres élevés. Merci à mes collègues du laboratoire d'Eric Cormier au CELIA et du laboratoire de Jens Limpert à l'Université d'Iéna, autant pour le partage de vos connaissances que pour votre accueil chaleureux. Je me considère incroyablement chanceuse d'avoir participé à ses collaborations avec vous.

Merci à tous mes ami(e)s de l'INRS et du CÉISME, qui ont fait passer le temps plus vite, et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à organiser des activités ! Merci tout spécial à mes ami(e)s et voisin(e)s de bureau, Elias Catrux et Sarah Cavo, de m'avoir changé les idées à chaque fois que je revenais m'asseoir entre deux expériences, la fin de la thèse n'aurait pas été la même sans vous. Vous avez embelli mes journées !

Merci à Amélie Côté et tous les collègues d'apprentis chercheurs, dont l'enthousiasme contagieux pour les sciences m'a donné un regain de motivation dans les moments plus difficiles de cette thèse. Il n'y a rien de tel qu'un regard neuf pour redécouvrir la beauté de la science.

Merci à l'équipe de l'administration de l'INRS pour votre gentillesse et votre soutien à travers toutes les étapes de cette thèse.

Un très grand merci à tous mes ami(e)s de l'extérieur aussi, d'être restés présents à travers cette thèse, pour leur patience quand j'étais tout le temps en retard car je partais de Varennes. Même si ce projet de thèse était obscur pour la plupart, ils m'ont toujours encouragé et ont fait preuve d'une grande bienveillance.

Merci à la famille de Yannick également (Vilma, Jorge, Gabriela et Laurie) pour ses encouragements, qui m'ont redonné de l'énergie. Merci, bien sûr, à Spyki, pour m'avoir changé les idées dans les périodes plus difficiles, comme seul un petit chien sait le faire ! Merci très spécial à Yannick, mon amoureux, pour son soutien, sa patience, sa bonne humeur inébranlable, ses encouragements infinis et de m'avoir donné confiance en mes compétences ! Merci du plus profond de mon cœur.

Enfin, je ne saurais assez remercier mes parents (Nicole et Joseph) pour leurs encouragements, d'avoir cru en moi, de ne pas avoir posé trop souvent la question « tu termines quand ? », pour leur patience, leur amour et d'avoir pris tellement soin de moi, toujours.

Merci infiniment à toutes et à tous, cela n'aurait certainement pas été possible sans vous !

RÉSUMÉ

Depuis l'invention du laser en 1960, son évolution vers des impulsions ultra-brèves a révolutionné de nombreux domaines scientifiques, ouvrant entre autres la voie à l'étude des dynamiques ultrarapides, notamment grâce à la femtochimie. La génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les gaz puis dans les solides a permis de repousser les limites de résolution temporelle dans la caractérisation de différents phénomènes microscopiques.

Au même moment, les avancées technologiques des systèmes laser ytterbium ont décuplé les puissances moyennes accessibles en laboratoire, bien que leurs impulsions soient généralement plus longues que celles de la précédente génération de lasers titane-saphir. En combinant ces nouveaux lasers avec des technologies de compression d'impulsion et la génération d'harmoniques d'ordres élevés, on obtient des outils plus puissants que jamais pour comprendre la matière. Cette thèse propose d'utiliser la génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les solides pour étudier la transition de phase d'isolant à métal dans le dioxyde de vanadium, un matériau aux multiples applications, du vitrage thermochrome aux modulateurs optiques.

Nous montrons que la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés permet de suivre les dynamiques de cette transition de phase et, dans une perspective plus générale, les changements dans les structures de bandes des solides. Nous obtenons des résultats cohérents avec les mesures de diffraction d'électrons ultrarapide. De plus, nous montrons que les harmoniques constituent une sonde universelle, puisqu'ils présentent le même comportement indépendamment de leur ordre. Nous étudions également la transition de phase en variant la longueur d'onde de photoexcitation et observons des dynamiques semblables aux longueurs d'onde de pompe les plus longues. Pour la longueur d'onde la plus courte, le dioxyde de vanadium est endommagé avant qu'il ne devienne complètement métallique, c'est-à-dire avant que la fluence nécessaire pour supprimer entièrement les harmoniques soit atteinte.

Afin de préparer la transition vers les lasers ytterbium de nouvelle génération, nous montrons que les gaz moléculaires représentent une alternative efficace aux gaz nobles pour la compression d'impulsions laser ultrabrèves de faible énergie à haut taux de répétition. Dans les mêmes conditions expérimentales, certains hydrofluorocarbures (R152a et R134a) engendrent un élargissement spectral environ deux fois supérieur à celui de l'argon et du krypton dans une fibre à cœur creux. Avec le R134a, nous compressons notamment des impulsions ytterbium de 200 μJ de 170 fs à environ 16 fs.

Nous développons également la technique de commutation optique résolue en fréquences (FROSt) pour caractériser des impulsions à haut taux de répétition, jusqu'à 500 kHz.

Mots-clés : génération d'harmoniques d'ordres élevés ; spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés ; caractérisation d'impulsions ultra-brèves ; compression par fibre à cœur creux ; infrarouge moyen ; expérience pompe-sonde ; matériaux fortement corrélés ; transition de phase isolant-métal ; dioxyde de vanadium.

ABSTRACT

Since the invention of laser in 1960, its evolution towards ultrashort pulses has revolutionized numerous scientific fields, paving the way for studying ultrafast dynamics, particularly through femtochemistry. High-harmonic generation in gases and then in solids has pushed even further the limits of temporal resolution for the characterization of various microscopic phenomena. Concurrently, technological advances in ytterbium laser systems have increased the average power readily available via tabletop setups, although their pulses are generally longer than those of the previous generation of titanium-sapphire lasers. By combining these new lasers with pulse compression technologies and high-harmonic generation, we obtain more powerful tools than ever to better understand and control matter. This thesis proposes to use time-resolved high-harmonic generation as a spectroscopy method to study the insulator-to-metal phase transition in vanadium dioxide, a material with multiple applications, from thermochromic windows to optical modulators.

We show that time-resolved high-harmonic generation allows tracking the dynamics of this phase transition and, in a general perspective, the changes in the band structure of solids. The results obtained are consistent with previous ultrafast electron diffraction measurements in vanadium dioxide. Furthermore, we demonstrate that harmonics serve as a universal probe, as they exhibit the same behavior regardless of their order. We also investigate the phase transition by varying the photoexcitation wavelength and observe similar dynamics for longer pump wavelengths. For the shortest wavelength, the vanadium dioxide sample is damaged before it becomes fully metallic, i.e., before reaching the fluence required to completely suppress the harmonics.

To prepare for the transition to next-generation ytterbium lasers, we show that molecular gases offer an effective alternative to noble gases for compression of low energy pulses at high repetition rates in hollow-core fibers. Under the same experimental conditions, hydrofluorocarbons (R152a and R134a) yield a spectral broadening approximately twice that of argon and krypton. With R134a, we compress 200- μ J ytterbium pulses from 170 fs to approximately 16 fs.

We also extend the frequency resolved optical switching (FROSt) technique to characterize high-repetition-rate pulses, up to 500 kHz.

Keywords: high-harmonic generation; high-harmonic spectroscopy; ultrafast pulse characterization; hollow-core fiber compression; mid-infrared; pump-probe experiment; strongly correlated materials; insulator-to-metal phase transition; vanadium dioxide.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XVII
1 INTRODUCTION.....	21
1.1 MISE EN CONTEXTE	21
1.2 OBJECTIFS ET RÉALISATIONS.....	23
1.3 DIVISION DES CHAPITRES	25
2 LES SOURCES DE LUMIÈRE LASER.....	29
2.1 IMPULSIONS LASER ULTRA-BRÈVES.....	29
2.1.1 <i>Limite de Fourier</i>	31
2.1.2 <i>Propagation et dispersion</i>	32
2.2 INTRODUCTION AUX EFFETS NON LINÉAIRES	40
2.3 EFFETS NON LINÉAIRES DE 2 ^E ORDRE.....	42
2.3.1 <i>Génération de second harmonique (SHG)</i>	43
2.3.2 <i>Génération de différence de fréquences (DFG)</i>	49
2.4 EFFETS NON LINÉAIRES DE 3 ^E ORDRE.....	53
2.4.1 <i>Effet Kerr et automodulation de phase (SPM)</i>	53
2.5 GÉNÉRATION D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS (GHOE).....	57
2.5.1 <i>Paramètre de Keldysh</i>	58
2.5.2 <i>GHOE dans les gaz</i>	61
2.5.3 <i>GHOE dans les solides</i>	64
3 LA CARACTÉRISATION TEMPORELLE D'IMPULSIONS LASER	77
3.1 AUTOCORRÉLATION EN INTENSITÉ	79
3.2 AUTOCORRÉLATION RÉVOLUE EN FRÉQUENCE (FROG).....	82
3.3 COMMUTATION OPTIQUE RÉVOLUE EN FRÉQUENCES (FROST).....	87
3.4 AUTRES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION POUR L'INFRAROUGE MOYEN	91
4 ÉTUDE DE MATÉRIAUX FORTEMENT CORRÉLÉS – CAS DU DIOXYDE DE VANADIUM	
95	
4.1 LES TECHNIQUES POMPE-SONDE	95

4.2	TRANSITION DE PHASE D'ISOLANT À MÉTAL.....	98
4.2.1	<i>Propriétés du VO₂</i>	98
4.2.2	<i>Survol des techniques ultrarapides de caractérisation</i>	100
4.3	DIFFRACTION PAR RAYONS X (XRD).....	102
4.4	FABRICATION DES ÉCHANTILLONS DE VO ₂	105
5	ARTICLE 1 – GAZ MOLÉCULAIRES POUR LA COMPRESSION D'IMPULSIONS DANS DES FIBRES À CŒUR CREUX	107
5.1	ABSTRACT.....	109
5.2	INTRODUCTION	109
5.3	SPECTRAL BROADENING OF THE Ti:SA LASER PULSES	110
5.4	PULSE COMPRESSION OF THE Ti:SA LASER PULSES.....	116
5.5	SPECTRAL BROADENING AND PULSE COMPRESSION OF THE YB-BASED LASER PULSES	117
5.6	CONCLUSION.....	120
5.7	FUNDING.....	120
6	ARTICLE 2 – LA COMMUTATION OPTIQUE RÉVOLUE EN FRÉQUENCES (FROST) À HAUT TAUX DE RÉPÉTITION	121
6.1	ABSTRACT.....	125
6.2	INTRODUCTION	125
6.3	METHODS	127
6.4	SEMICONDUCTOR RELAXATION DYNAMICS.....	128
6.5	SUPERCONTINUUM CHARACTERIZATION	131
6.6	SIGNAL AND IDLER CHARACTERIZATION.....	132
6.7	CONCLUSION.....	134
6.8	FUNDING.....	135
6.9	ACKNOWLEDGMENTS.....	135
6.10	DISCLOSURES	135
6.11	DATA AVAILABILITY	135
7	ARTICLE 3 – SPECTROSCOPIE D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS DANS LES SOLIDES.....	137
7.1	ABSTRACT.....	141
7.2	INTRODUCTION	141
7.3	RESULTS.....	143
7.4	DISCUSSION.....	148
7.5	CONCLUSION.....	151
7.6	ACKNOWLEDGMENTS.....	151
8	ÉTUDE DE LA TRANSITION DE PHASE DU VO₂ EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION	153

8.1	MISE EN CONTEXTE ET MÉTHODOLOGIE	153
8.2	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	155
9	CONCLUSION	163
10	BIBLIOGRAPHIE.....	165
11	ANNEXE I : INFORMATION SUPPLÉMENTAIRE POUR L'ARTICLE 3 – SPECTROSCOPIE D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS DANS LES SOLIDES	185
11.1	METHODS	185
11.1.1	<i>Experimental setup</i>	185
11.1.1	<i>Sample preparation</i>	186
11.2	<i>R</i> PHASE MEASUREMENTS	187
11.3	FITTING.....	187
11.3.1	<i>UED results from Morrison et al. [20]</i>	187
11.3.1	<i>HHG results from this work</i>	188
11.4	THEORETICAL TR-HHG CALCULATIONS FOR SEMICONDUCTOR SYSTEMS	190
11.5	PHONON MODES.....	192
11.6	BACKWARD DIRECTION HARMONIC MEASUREMENTS.....	193
11.7	PUMP-PROBE RESULTS AT OTHER WAVELENGTHS.....	194

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2.1	CHAMP ÉLECTRIQUE D'UNE IMPULSION LASER ULTRA-BRÈVE.....	30
FIGURE 2.2	EFFET DES DIFFÉRENTS ORDRES DE DISPERSION SUR LA DURÉE D'UNE IMPULSION	36
FIGURE 2.3	SCHÉMAS DES MÉTHODES DE COMPENSATION DE LA DISPERSION.....	39
FIGURE 2.4	SCHÉMA DU PROCESSUS DE GÉNÉRATION DE SECOND HARMONIQUE (SHG).....	44
FIGURE 2.5	CONDITION D'ACCORD DE PHASE POUR LA SHG.....	46
FIGURE 2.6	SCHÉMA DU PROCESSUS DE GÉNÉRATION DE DIFFÉRENCE DE FRÉQUENCES (DFG).....	49
FIGURE 2.7	REPRÉSENTATION VISUELLE DE L'AUTOMODULATION DE PHASE (SPM).....	55
FIGURE 2.8	SCHÉMA DES RÉGIMES D'EXCITATION MULTIPHOTONIQUE ET PAR EFFET TUNNEL.....	60
FIGURE 2.9	SCHÉMA DU MODÈLE EN TROIS ÉTAPES POUR LA GHOE DANS LES GAZ.....	61
FIGURE 2.10	DIAGRAMMES DE BANDES D'ÉNERGIE POUR LES SOLIDES.....	67
FIGURE 2.11	STRUCTURE DE BANDES DU SILICIUM	68
FIGURE 2.12	REPRÉSENTATION DU POTENTIEL PÉRIODIQUE D'UN CRISTAL 1D.....	69
FIGURE 2.13	SCHÉMA DES MÉCANISMES DE GHOE DANS LES SOLIDES.....	71
FIGURE 3.1	SCHÉMA DE MONTAGE ET MESURE D'AUTOCORRÉLATION EN INTENSITÉ	81
FIGURE 3.2	SCHÉMA DE LA TECHNIQUE SHG-FROG ET SPECTROGRAMME TYPIQUE	83
FIGURE 3.3	RECONSTRUCTION D'UN SPECTROGRAMME SHG-FROG	85
FIGURE 3.4	SCHÉMA DU PRINCIPE DU FROST	87
FIGURE 3.5	SPECTROGRAMMES FROST (SIMULATIONS)	89
FIGURE 3.6	MONTAGE DE LA TECHNIQUE DE D-SCAN DISCRET.....	92
FIGURE 4.1	SCHÉMA DE LA TECHNIQUE POMPE-SONDE.....	96
FIGURE 4.2	ÉCHELLE DE TEMPS ULTRARAPIDE DANS LA MATIÈRE	97
FIGURE 4.3	SCHÉMA DES PHASES DU VO ₂	99
FIGURE 4.4	SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA DIFFRACTION PAR RAYONS X.....	103
FIGURE 4.5	SCHÉMA D'UN APPAREIL DE DIFFRACTION PAR RAYONS X ET SCAN $\theta - 2\theta$	104
FIGURE 4.6	SPECTRE DE XRD OBTENU POUR UN SCAN Φ DU VO ₂	105
FIGURE 5.1	SCHEMATIC OF THE EXPERIMENTAL SETUP.....	110
FIGURE 5.2	SPECTRAL BROADENING FOR DIFFERENT GASES IN THE SPM REGIME AND BEYOND	112
FIGURE 5.3	TOTAL BANDWIDTH AS A FUNCTION OF PRESSURE FOR DIFFERENT GASES.....	114
FIGURE 5.4	SPECTRAL BROADENING AT THE IONIZATION THRESHOLD	115
FIGURE 5.5	CHARACTERIZATION OF THE COMPRESSED Ti:SA PULSES USING SHG-FROG.....	117
FIGURE 5.6	CHARACTERIZATION OF THE COMPRESSED Yb PULSES USING SHG-FROG.....	119
FIGURE 6.1	SCHEMATIC OF THE EXPERIMENTAL SETUP OF THE OPA AND THE FROST.....	127
FIGURE 6.2	RELAXATION TIME OF SILICON AFTER PHOTOEXCITATION AT VARIOUS ENERGIES.....	130
FIGURE 6.3	CHARACTERIZATION OF THE SUPERCONTINUUM PULSES USING FROST.....	132

FIGURE 6.4	CHARACTERIZATION OF TWO SIGNAL AND IDLER PAIRS USING FROST	134
FIGURE 7.1	SCHEMATICS OF THE VO ₂ INSULATOR-TO-METAL PHASE TRANSITIONS.....	143
FIGURE 7.2	SCHEMATIC OF THE EXPERIMENTAL SETUP AND TRANSMITTED HHG SPECTRUM	146
FIGURE 7.3	TIME-RESOLVED IR TRANSMITTANCE AND HIGH HARMONIC YIELD CURVES	147
FIGURE 7.4	HHG, IR TRANSMITTANCE, AND UED COMPARISONS	148
FIGURE 8.1	SCHÉMA DU MONTAGE DE SPECTROSCOPIE D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS.....	155
FIGURE 8.2	COMPARAISON DE DEUX SONDAS DIFFÉRENTES (HH3 DE 7 μM ET 3,7 μM).....	156
FIGURE 8.3	MESURES D'HARMONIQUES RÉVOLUES EN TEMPS POUR TROIS LONGUEURS D'ONDE DE POMPE	157
FIGURE 8.4	AMPLITUDE DE RÉCUPÉRATION DES HARMONIQUES EN FONCTION DE LA FLUENCE DE POMPE .	158
FIGURE 11.1	M_1 vs R PHASE HARMONIC GENERATION IN THE FORWARD AND BACKWARD DIRECTION	186
FIGURE 11.2	COMPARISON OF THE SLOW TIMESCALE FROM THE UED AND TR-HHG RESULTS.....	188
FIGURE 11.3	FAST TIMESCALE RETRIEVED FROM THE TR-HHG MEASUREMENTS.....	189
FIGURE 11.4	TWO TIMESCALES RETRIEVED FROM THE TR-HHG MEASUREMENTS	190
FIGURE 11.5	CALCULATED TR-HHG TRACES FOR A SEMI-CONDUCTOR SYSTEM.....	191
FIGURE 11.6	PHONON MODE ANALYSIS.....	193
FIGURE 11.7	HARMONIC YIELD IN THE BACKWARDS DIRECTION	194
FIGURE 11.8	TIME-RESOLVED IR TRANSMITTANCE WITH A 1.3 MM PUMP AND 4.0 MM PROBE	194

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 5.1 IONIZATION POTENTIAL OF DIFFERENT GASES 114

TABLEAU 5.2 PULSE DURATION OBTAINED WITH DIFFERENT PARAMETERS IN R134A..... 119

TABLEAU 6.1 PULSE DURATION OF THE SIGNAL AND IDLER AND CORRESPONDING FTL 134

LISTE DES ABRÉVIATIONS

1D	Unidimensionnel (<i>one-dimensional</i>)
Al ₂ O ₃	Saphir
ALLS	<i>Advanced Laser Light Source</i>
BBO	Bêta-borate de baryum, β -BaB ₂ O ₄
BC	Bande de conduction
BS	Séparateur de faisceau (<i>beam splitter</i>)
BV	Bande de valence
c. c.	Conjugué (<i>complex conjugate</i>)
C ₂ H ₂ F ₄	<i>1,1,1,2-tetrafluoroethane</i> , R134a
C ₂ H ₄	Éthylène (<i>ethylene</i>)
C ₂ H ₄ F ₂	<i>1,1-difluoroethane</i> , R152a
CaF ₂	Fluorure de calcium (<i>calcium fluoride</i>)
CEI	Imagerie par explosion coulombienne (<i>coulomb explosion imaging</i>)
CEP	Phase porteuse-enveloppe (<i>carrier-envelope phase</i>)
CFI	<i>Canadian Foundation for Innovation</i>
COLTRIMS	<i>Cold target recoil-ion momentum spectroscopy</i>
CPA	Amplification à dérive de fréquences (<i>chirped pulse amplification</i>)
CW	<i>Continuous-wave</i>
DC	Courant continu (<i>direct current</i>)
DFG	Génération de différence de fréquences (<i>difference frequency generation</i>)
D-scan	Balayage de dispersion (<i>dispersion scan</i>)
EOS	Échantillonnage électro-optique (<i>electro-optic sampling</i>)
EUV	Ultraviolet extrême (<i>extreme ultraviolet</i>)
FFT	Transformée de Fourier rapide (<i>fast Fourier transform</i>)

FROG	Autocorrélation résolue en fréquence (<i>frequency-resolved optical gating</i>)
FROST	Commutation optique résolue en fréquences (<i>frequency-resolved optical switching</i>)
FRQNT	Fonds de Recherche du Québec sur la Nature et les Technologies
FTL	Limite de Fourier (<i>Fourier-Transform Limit</i>)
FWHM	Largeur à mi-hauteur (<i>full width at half maximum</i>)
FWM	Mélange à quatre ondes (<i>four-wave mixing</i>)
GaSe	Séléniure de gallium
GDD	Dispersion de délai de groupe (<i>group delay dispersion</i>)
GHOE	Génération d'harmoniques d'ordres élevés
GPA	Algorithme de projections (<i>generalized projections algorithm</i>)
GVD	Dispersion de vitesse de groupe (<i>group velocity dispersion</i>)
HCF	Fibre à cœur creux (<i>hollow core fiber</i>)
HE-OPA	<i>High energy optical parametric amplifier</i>
HH	<i>High harmonic</i>
HHG	<i>High harmonic generation</i>
IMT	Transition de phase d'isolant à métal (<i>insulator-to-metal phase transition</i>)
IP	Potentiel d'ionisation (<i>ionization potential</i>)
IR	Infrarouge (<i>infrared</i>)
KDP	KH_2PO_4
KTP	KTiOPO_4
LBO	LiB_3O_5
LGSe	LiGaSe_2
LIDT	Seuil de dommage laser (<i>laser-induced damage threshold</i>)
LMN	Laboratoire de Micro et Nanofabrication (<i>Laboratory of Micro and Nanofabrication</i>)
MIR	Infrarouge moyen (<i>mid-infrared</i>)

Nd:YAG	<i>Neodymium-doped yttrium aluminium garnet</i>
NIR	<i>Infrarouge proche (near-infrared)</i>
NSERC	<i>Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada</i>
OAP	<i>Off-axis parabola</i>
OPA	<i>Amplification paramétrique optique (optical parametric amplification)</i>
OPCPA	<i>Optical parametric chirped-pulse amplification</i>
PLD	<i>Ablation laser pulsé (pulsed laser deposition)</i>
PPLN	<i>Periodically Poled Lithium Niobate</i>
SBE	<i>Équations de Bloch des semi-conducteurs (semiconductor Bloch equations)</i>
SC	<i>Supercontinuum</i>
SFG	<i>Génération de somme de fréquences (sum frequency generation)</i>
SHG	<i>Génération de second harmonique (second harmonic generation)</i>
SHG-FROG	<i>Second-harmonic generation frequency-resolved optical gating</i>
Si	<i>Silicium (silicon)</i>
SiO ₂	<i>Verre de silice (fused silica)</i>
SPM	<i>Automodulation de phase (self-phase modulation)</i>
SWIR	<i>Short wavelength infrared</i>
TDDFT	<i>Time dependent density functional theory</i>
TDDFT+U	<i>Time dependent density functional theory plus Hubbard U</i>
THG	<i>Génération de troisième harmonique (third-harmonic generation)</i>
Ti:Sa	<i>Titane-saphir (titanium-sapphire)</i>
TOD	<i>Dispersion de 3^e ordre (third-order dispersion)</i>
TR-ARPES	<i>Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy</i>
Tr-HHG	<i>Time-resolved high harmonic generation</i>
UED	<i>Diffraction d'électrons ultrarapide (ultrafast electron diffraction)</i>
UV	<i>Ultraviolet</i>

VO ₂	Dioxyde de vanadium (<i>vanadium dioxide</i>)
WLG	Génération de lumière blanche (<i>white light generation</i>)
XPM	Modulation de phase croisée (<i>cross-phase modulation</i>)
XRD	Diffraction par rayons X (<i>X-ray diffraction</i>)
XUV	Ultraviolet extrême (<i>extreme ultraviolet</i>)
YAG	Grenat d'yttrium et d'aluminium, Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (<i>yttrium aluminium garnet</i>)
Yb	Ytterbium
Yb:KGW	<i>Ytterbium-doped potassium-gadolinium tungstate</i>
Yb:YAG	<i>Ytterbium-doped yttrium aluminium garnet</i>
ZnO	Oxyde de zinc (<i>zinc oxide</i>)
ZnSe	Sélénure de zinc (<i>zinc selenide</i>)

1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

L'invention du laser en 1960 marque un tournant décisif pour la science, avec un impact dans des domaines variés, allant de la médecine aux télécommunications [1]. L'évolution rapide vers les lasers pulsés, avec des impulsions passant de la nanoseconde (commutation Q) à la picoseconde (verrouillage des modes) puis à la femtoseconde [2], a ouvert la voie à l'étude de phénomènes ultrarapides complexes. Ahmed Zewail est parmi les premiers à utiliser des impulsions laser ultra-brèves pour étudier des réactions chimiques, telles que des dissociations moléculaires [3]. Ses expériences pionnières ont eu un fort impact dans la communauté scientifique en démontrant la capacité de suivre les dynamiques moléculaires sur des échelles temporelles jusqu'alors inaccessibles. Il obtient d'ailleurs le prix Nobel de chimie en 1999 pour le développement de la femtochimie, qui donne son envol à la science ultrarapide.

En effet, pour étudier des phénomènes très rapides, il est crucial de disposer d'un outil de mesure au moins aussi rapide que le phénomène lui-même. La lumière s'impose comme l'outil idéal, plus particulièrement sous la forme d'impulsions laser aux propriétés contrôlables (longueur d'onde, puissance, durée, etc.). Les impulsions – ces flashes lumineux ultra-brefs – nous donnent accès aux dynamiques de plusieurs phénomènes qui échappent complètement à notre perception directe. Les réactions de photosynthèse et différents mécanismes biologiques de transfert d'énergie, notamment, se déroulent sur des échelles de temps de l'ordre des femtosecondes ($1 \text{ fs} = 0,000\,000\,000\,000\,001 \text{ s}$). Les lasers agissent alors comme des « appareils photo » ultrarapides pour capturer le mouvement des atomes et des électrons.

La génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les gaz a permis de repousser encore plus loin les limites temporelles de l'imagerie de la matière. En effet, l'exploitation de ce phénomène non linéaire a rendu possible le développement de sources d'impulsions de l'ordre des attosecondes ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) dans la gamme du rayonnement ultraviolet extrême (XUV) [4]. De plus, la spectroscopie d'harmoniques, qui exploite les harmoniques eux-mêmes pour sonder les atomes et les molécules, a permis d'énormes avancées pour mieux comprendre la structure de la matière, avec l'imagerie d'orbitales moléculaires [5] ou la mesure de dynamiques moléculaires en temps réel [6, 7], par exemple.

Il y a un peu plus de dix ans, la génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les solides a été observée pour la première fois par Ghimire *et al.* dans le ZnO [8]. Des travaux subséquents ont

ensuite montré qu'il est possible de générer des harmoniques dans une multitude de matériaux différents [9-11]. Cette percée ouvre des perspectives prometteuses pour la spectroscopie avancée dans les solides.

En parallèle, le domaine des technologies laser a connu des avancées remarquables ces dix dernières années grâce au développement de systèmes basés sur l'ytterbium (Yb). Ces systèmes, qui exploitent des géométries innovantes (disque mince, InnoSlab et fibre), offrent des taux de répétition et des puissances moyennes très élevés, essentiels pour plusieurs applications industrielles [12-14]. Contrairement aux lasers titane-saphir (Ti:Sa), limités à quelques dizaines de watts de puissance moyenne, les lasers Yb atteignent des puissances moyennes allant jusqu'à plusieurs kilowatts grâce à la réduction de leur charge thermique.

Cependant, malgré ces développements, la durée d'impulsion des lasers basés sur l'ytterbium demeure intrinsèquement limitée par le milieu de gain. Ces systèmes émettent généralement des impulsions d'au moins 250 fs, nécessitant l'emploi de méthodes de compression non linéaires pour atteindre des durées comparables à celles des impulsions de Ti:Sa. Parmi ces techniques, l'utilisation de fibre à cœur creux a été largement adoptée comme une solution de choix, depuis son invention en 1996 par Nisoli *et al.* [15]. Elle consiste à élargir la bande spectrale de l'impulsion en exploitant le phénomène d'automodulation de phase pour ensuite compresser l'impulsion à des durées pouvant atteindre quelques cycles optiques.

Grâce à ces avancées technologiques, nous disposons désormais de lasers plus puissants et capables d'atteindre des durées d'impulsions extrêmement courtes. Couplés à la génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les solides, ces outils ouvrent des possibilités sans précédent pour explorer le monde de l'infiniment petit et de l'infiniment rapide. Dans cette thèse, nous proposons d'étendre la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés aux solides, plus spécifiquement pour l'étude du dioxyde de vanadium (VO_2), un matériau fortement corrélé connu pour ses propriétés exotiques. Sa transition de phase d'isolant à métal (IMT, de l'anglais *insulator-to-metal transition*) près de la température ambiante fait notamment l'objet de plusieurs débats au sein de la communauté scientifique puisque les mécanismes impliqués dans l'IMT demeurent encore incertains [16]. Nous proposons d'utiliser des impulsions laser pour photoexciter le VO_2 et engendrer l'IMT, puis pour générer des harmoniques d'ordres élevés qui serviront à suivre et à sonder cette IMT dans une géométrie pompe-sonde. La nature même des harmoniques d'ordres élevés devrait les rendre sensibles aux changements de structure électronique du matériau qui surviennent pendant l'IMT.

Outre l'intérêt purement fondamental, l'étude des propriétés de la matière en vue de leur contrôle constitue une étape préalable essentielle à la conception de nouvelles technologies et de nouveaux dispositifs exploitant ces propriétés [17]. La manipulation des phases de la matière à l'échelle quantique a ouvert la voie à plusieurs innovations, notamment dans le domaine de l'optoélectronique. Ainsi, la transition de phase ultrarapide du VO_2 pourrait trouver des applications en tant que commutateur ou modulateur optique pour le traitement et le stockage d'information, afin de dépasser les limites de l'électronique conventionnelle [18, 19].

1.2 Objectifs et réalisations

Cette thèse est donc divisée en deux principaux objectifs puis en sous-objectifs, qui sont détaillés ci-dessous.

Objectif 1 : Étudier la transition de phase du VO_2 à l'aide de la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés

D'abord, le principal objectif de cette thèse est de confirmer l'hypothèse selon laquelle les harmoniques d'ordres élevés peuvent être utilisés comme sonde universelle de la transition de phase du VO_2 . Pour ce faire, il faut montrer que les harmoniques, peu importe leur ordre (au-dessus ou au-dessous de la bande interdite), présentent le même comportement lorsqu'il s'agit de suivre la transition de phase. Une sonde universelle ne devrait pas dépendre des paramètres de longueur d'onde du laser.

- A. Étude de la transition de phase en fonction des longueurs d'onde de pompe et de sonde :** Après avoir établi que les harmoniques d'ordres élevés constituent une sonde universelle efficace, nous avons exploré l'impact de la longueur d'onde de photoexcitation (pompe) sur la transition de phase du VO_2 . De plus, nous avons observé la sensibilité des harmoniques aux phonons, puisque la perturbation optique d'un solide peut induire à la fois l'excitation de modes de vibration du réseau, les phonons, et des porteurs de charges (par photoexcitation ou photodopage). En somme, nous avons examiné l'influence conjointe de la longueur d'onde de sonde et de la longueur d'onde de pompe sur la dynamique ultrarapide étudiée, à savoir la transition isolant-métal du VO_2 .
- B. Développer la méthodologie pour l'étude de la transition de phase en fonction de l'orientation du VO_2 :** Une hypothèse a récemment été émise quant à la possibilité que l'une des phases transitoires du VO_2 pendant l'IMT, la phase monoclinique métallique \mathcal{M} , soit en fait un métal 1D, c'est-à-dire métallique selon un seul axe du cristal [20, 21]. Une méthodologie basée sur la diffraction de rayons X a été développée pour identifier avec

précision l'orientation de chaque axe cristallin du VO_2 . Il sera donc possible lors de futures expériences de sonder l'IMT en orientant correctement l'échantillon pompé (avec une polarisation fixe), tout en faisant varier la polarisation du faisceau de sonde.

Objectif 2 : Établir les conditions pour transposer les mesures sur les systèmes laser à haut taux de répétition

À la suite de la preuve de concept de la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés pour l'étude de la transition de phase du VO_2 , le plan initial consistait à déplacer l'ensemble des expériences réalisées avec le laser titane-saphir vers les nouveaux systèmes laser à base d'ytterbium du laboratoire ALLS (*Advanced Laser Light Source*). Alors que les systèmes titane-saphir dominaient depuis les vingt dernières années, le récent développement des sources ytterbium de haute performance mène à la fin du règne des premiers. Ces nouvelles technologies permettent de dépasser largement la limite de quelques dizaines de watts des lasers titane-saphir pour atteindre des puissances moyennes de plusieurs kilowatts. Les impulsions des systèmes ytterbium sont généralement plus longues, de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes à la picoseconde, que celles qui peuvent être obtenues directement en sortie d'un laser titane-saphir, généralement autour de 40 fs. Toutefois, en les combinant avec des systèmes de compression d'impulsions ou des amplificateurs paramétriques optiques, les lasers ytterbium permettent d'atteindre des puissances crêtes remarquables à de hauts taux de répétition. Ces nouveaux systèmes laser représentent un atout pour la génération d'harmoniques dans le VO_2 , un processus peu efficace engendrant un signal très faible. En misant, sur un plus haut de répétition, nous souhaitons obtenir un meilleur rapport signal-sur-bruit dans les mesures et ainsi rendre notre technique de spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés plus sensible.

Le laboratoire ALLS devait se doter de lasers ytterbium à partir de 2020, mais de nombreux délais ont fait en sorte que ces nouveaux systèmes n'ont pu être fonctionnels que beaucoup plus tard. Des méthodes de compression d'impulsions et des techniques de caractérisation ont tout de même été démontrées, pour que la suite des expériences avec le VO_2 se fasse sur les lasers ytterbium.

A. Compression d'impulsions : Tel que mentionné précédemment, les impulsions en sortie des lasers ytterbium peuvent difficilement être plus courtes que quelques centaines de femtosecondes. Des techniques de compression d'impulsions sont requises pour obtenir des impulsions suffisamment brèves pour les expériences résolues en temps dans le VO_2 . Nous avons démontré que les gaz moléculaires représentent une alternative aux gaz nobles pour la compression d'impulsions de faible énergie dans les fibres à cœur

creux. Cette méthode de compression représente donc une avenue intéressante la compression d'impulsions ultra-brèves issues de systèmes laser ytterbium de haute puissance moyenne.

B. Caractérisation d'impulsions à haut taux de répétition : Enfin, nous avons démontré que les impulsions ultra-brèves des systèmes ytterbium à haut taux de répétition, jusqu'à 500 kHz, peuvent être caractérisées à l'aide de la technique de commutation optique résolue en fréquences (FROSt, de l'anglais *frequency resolved optical switching*), développée à ALLS.

En plus de ces principaux projets et de leurs dérivés, j'ai également eu l'occasion de m'impliquer dans plusieurs collaborations avec des groupes de recherche de l'Université d'Iéna en Allemagne, dans le cadre du programme FONCER *Guided Light* du CRSNG. J'ai notamment contribué au développement d'une source laser de haute puissance basée sur la combinaison cohérente. À partir d'un oscillateur fibré dopé à l'ytterbium centré à 1040 nm, avec un taux de répétition de 80 MHz, nous avons réussi à atteindre une puissance moyenne record de 10,4 kW grâce à la combinaison cohérente de 12 canaux amplifiés [22]. Par ailleurs, avec une autre équipe de l'Université d'Iéna, nous avons travaillé sur la preuve de concept de la technique de d-scan discret (balayage de dispersion) pour la caractérisation d'impulsions dans l'infrarouge moyen [23]. Enfin, des travaux ont été réalisés pour l'étude des dynamiques des porteurs de charge dans les semi-conducteurs. Pour ce faire, nous avons examiné l'émission stimulée dans des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pour différentes longueurs d'onde d'excitation et le rôle des électrons dans ce processus [24].

1.3 Division des chapitres

Cette thèse suit la structure d'une thèse par articles. Les premiers chapitres servent donc de mise en contexte précédant les publications scientifiques. Afin de faciliter la lecture, la division des chapitres est présentée brièvement.

Tout d'abord, le chapitre 2 est consacré à l'ensemble des sources de lumière laser exploitées et développées pendant cette thèse, notamment pour l'étude du VO₂. Dans la section 2.1, les propriétés fondamentales des impulsions laser ultra-brèves sont abordées ainsi que les considérations importantes liées à leur propagation dans l'espace.

La section 2.2 introduit l'optique non linéaire dans son ensemble pour l'ajustement de différents paramètres de nos sources laser, notamment la durée des impulsions. Les effets non linéaires de deuxième ordre et de troisième sont examinés dans les sections 2.3 et 2.4 subséquentes.

L'accent est mis sur les processus appliqués directement dans le cadre de cette thèse, notamment la génération de second harmonique (2.3.1), la génération de différence de fréquences et l'amplification paramétrique optique (2.3.2) pour la conversion de fréquences ainsi que l'automodulation de phase (2.4.1) pour la compression temporelle d'impulsions.

La section 2.5 présente le processus de la génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les solides, au cœur de cette thèse. Les harmoniques d'ordres élevés seront exploités pour l'étude de la transition de phase du VO₂ à l'échelle ultrarapide. La section débute par une explication du paramètre de Keldysh (2.5.1) puis un bref survol de la génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les gaz (2.5.2), utile pour faire un parallèle avec les solides (2.5.3). Un rappel des concepts de base de la physique du solide suit pour introduire les mécanismes complexes à l'origine des harmoniques d'ordres élevés dans les solides et les considérations expérimentales dont il faut tenir compte.

Le chapitre 3 est dédié à la caractérisation d'impulsions laser ultra-brèves, utile à travers l'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de la thèse. Les techniques FROG (autocorrélation résolue en fréquence, de l'anglais *frequency-resolved optical gating*) et FROSt sont les plus utilisées dans cette thèse, la majeure partie du chapitre leur est donc consacrée. L'autocorrélation en intensité est d'abord présentée brièvement à la section 3.1 en guise d'introduction aux autres techniques. Les principes de la technique FROG sont ensuite abordés à la section 3.2 ainsi que quelques concepts de base, communs pour l'ensemble des techniques. La technique FROSt est présentée à la section 3.3 avec ses principaux avantages et ses limites. Le chapitre se conclut avec la présentation de deux autres techniques courantes pour la caractérisation d'impulsions dans l'infrarouge moyen.

Le chapitre 4 est consacré à l'application de tous les outils présentés dans les deux chapitres précédents à l'étude d'un matériau fortement corrélé, le VO₂. Les techniques pompe-sonde sont explorées dans la section 4.1. Puis, les propriétés particulières du VO₂ sont examinées à la section 4.2, en mettant en lumière l'historique et la controverse entourant les mécanismes de sa transition de phase avec une revue des différentes techniques utilisées pour son étude. Enfin, le chapitre se conclut à la section 4.3 avec une discussion sur une méthode classique de caractérisation des matériaux, la diffraction par rayons X, et la fabrication des échantillons de VO₂ à la section 4.4.

Les chapitres 5, 6 et 7 correspondent chacun à une publication scientifique évaluée par les pairs. Le chapitre 5 présente l'article intitulé *Molecular gases for pulse compression in hollow core fibers*, axé sur la compression d'impulsions dans les fibres à cœur creux à l'aide de gaz

moléculaires [25]. Il démontre l'efficacité de ces gaz pour la compression d'impulsions peu énergétiques, suggérant un intérêt potentiel pour les systèmes laser de haute puissance à haut taux de répétition.

Le chapitre 6 correspond au second article consacré à la technique de caractérisation FROSt utilisée à haut taux de répétition [26]. Les résultats montrent que la technique permet de caractériser des impulsions jusqu'à 500 kHz.

Dans le chapitre 7, l'article intitulé *Tracking ultrafast solid-state dynamics using high harmonic spectroscopy* est consacré à l'étude de la transition de phase du VO₂ à l'aide de la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés [27]. L'annexe de cet article est insérée à la toute fin de la thèse, au chapitre 11.

Le chapitre 8 présente des résultats supplémentaires liés à l'étude du VO₂. En continuité avec l'article du chapitre 7, il explore la transition de phase du VO₂ en variant la longueur d'onde de la pompe pour la photoexcitation. La publication de ces résultats dans une revue scientifique à comité de lecture est prévue, avec une première soumission en 2024.

Enfin, le chapitre 9 conclut la thèse avec un résumé des principaux résultats des travaux réalisés et quelques perspectives d'avenir.

2 LES SOURCES DE LUMIÈRE LASER

Pour réaliser les travaux de cette thèse, des sources de lumière laser ultra-brèves couvrant une large gamme spectrale ont été exploitées, de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge moyen (MIR, de l'anglais *mid-infrared*). Bien que nous ayons directement accès à des systèmes laser titane-saphir à verrouillage des modes et ytterbium fibré, il est nécessaire de développer des sources secondaires pour les applications souhaitées, en particulier l'étude des dynamiques ultrarapides dans le dioxyde de vanadium, qui est l'objet d'étude principal de cette thèse.

Ce chapitre se veut donc un survol des considérations importantes pour la génération d'impulsions ultra-brèves ainsi que des principales techniques employées pour obtenir les impulsions avec les caractéristiques voulues (longueur d'onde, énergie, durée).

2.1 Impulsions laser ultra-brèves

Tout d'abord, qu'est-ce qu'une impulsion laser ? Il s'agit d'une superposition d'ondes électromagnétiques dont le champ électrique oscille très rapidement dans le temps, sur quelques cycles optiques seulement. Lorsque la durée de l'impulsion est de l'ordre des femtosecondes ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), on peut qualifier l'impulsion « d'ultra-brève ».

Dans un premier temps, nous allons considérer le champ électrique sans tenir compte de sa propagation dans l'espace. Typiquement, une impulsion laser est décrite par l'équation de son champ électrique $E(t)$ qui oscille en fonction du temps t . Dans le domaine temporel, on a donc

$$\begin{aligned} E(t) &= \frac{1}{2} \sqrt{I(t)} e^{i(\omega_0 t - \phi(t))} + c.c. \\ &\propto \sqrt{I(t)} e^{-i\phi(t)} \end{aligned} \quad (2.1)$$

où $I(t)$ est l'intensité ($I(t) \propto |E(t)|^2$), $\phi(t)$ est la phase dans le temps, ω_0 est la fréquence porteuse et $c.c.$ est le conjugué (de l'anglais, *complex conjugate*). La partie de gauche de l'équation (2.1) est simplifiée pour se débarrasser de la variation rapide du champ électrique dans le temps et considérer plutôt l'enveloppe. La Figure 2.1 montre une représentation graphique de la composante du champ électrique d'une impulsion laser, l'onde porteuse en noir, et de son enveloppe (ligne pointillée rouge). L'intensité est également tracée en ligne pointillée bleue.

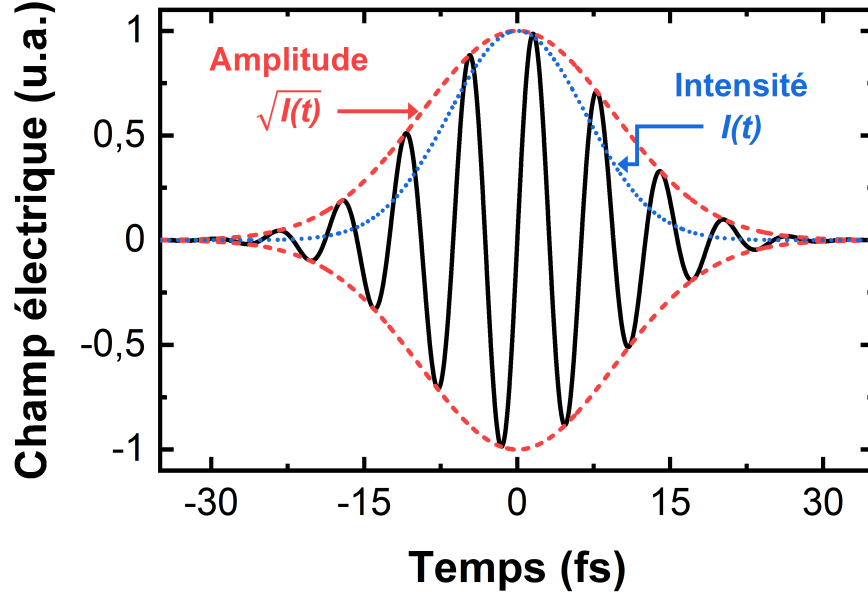


Figure 2.1 Champ électrique d'une impulsion laser ultra-brève

Représentation graphique d'une impulsion laser ultra-brève dans le temps : son champ électrique $E(t)$ en noir, son amplitude $\sqrt{I(t)}$, parfois appelée l'enveloppe, en pointillé rouge et son intensité $I(t)$ en pointillé bleu.

Étant donné que le domaine temporel est intrinsèquement relié au domaine des fréquences par la transformée de Fourier, le champ électrique $\tilde{E}(\omega)$ en fonction de la fréquence ω peut être obtenu en faisant la transformée de Fourier du champ électrique $E(t)$ en fonction du temps t .

$$\tilde{E}(\omega) = \mathcal{F}\{E(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.2)$$

De la même façon, la transformée de Fourier inverse permet de retourner dans le domaine temporel à partir du domaine des fréquences, tel qu'illustré par l'équation suivante.

$$E(t) = \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{E}(\omega)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (2.3)$$

Par convention, le tilde (\sim) au-dessus du symbole du champ électrique E désigne la transformée de Fourier. À partir de l'équation (2.2) de la transformée de Fourier, on trouve la représentation suivante pour le champ électrique $\tilde{E}(\omega)$ dans le domaine des fréquences.

$$\begin{aligned} \tilde{E}(\omega) &= \frac{1}{2} \sqrt{S(\omega - \omega_0)} e^{-i\varphi(\omega - \omega_0)} + \frac{1}{2} \sqrt{S(-\omega - \omega_0)} e^{i\varphi(-\omega - \omega_0)} \\ &\equiv \sqrt{S(\omega)} e^{-i\varphi(\omega)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$S(\omega)$ correspond au spectre de l'impulsion ($S(\omega) = |\tilde{E}(\omega)|^2$) et $\varphi(\omega)$ est sa phase spectrale. Comme pour l'équation (2.1), la représentation de $\tilde{E}(\omega)$ est simplifiée. En effet, la transformée de Fourier de $E(t)$ donne par défaut une composante de fréquence positive et une composante de fréquence négative pour le champ $\tilde{E}(\omega)$, respectivement le premier et le deuxième terme de l'équation (2.4). Puisque la composante négative n'apporte pas d'information supplémentaire, on la néglige. De plus, on décale l'impulsion pour la centrer sur sa fréquence plutôt qu'en zéro, ce qui permet d'obtenir le dernier membre de l'équation (2.4).

En résumé, une impulsion laser peut donc être représentée dans le domaine temporel avec son intensité $I(t)$ et sa phase $\phi(t)$ et de manière équivalente dans le domaine des fréquences avec son spectre $S(\omega)$ et sa phase spectrale $\varphi(\omega)$. Il est essentiel de noter que la mesure du spectre est facilement accessible au laboratoire à l'aide d'un spectromètre. Cependant, la mesure de la phase spectrale n'est pas aussi directe et requiert des méthodes avancées qui seront développées dans le chapitre 3.

2.1.1 Limite de Fourier

Le fait que les fréquences et le temps soient liés par la transformée de Fourier nous amène à définir une caractéristique importante des impulsions laser : la durée τ_p d'une impulsion laser est intrinsèquement liée à sa largeur de bande $\Delta\omega_p$ (la largeur de son spectre). Plus un spectre est large, plus il supporte des impulsions brèves. Le produit temps-largeur spectrale, tel que présenté à l'équation (2.5), permet de déterminer l'impulsion la plus courte qu'il est possible d'obtenir avec un spectre donné, selon le profil temporel (la forme) de l'impulsion. Formulé autrement, il permet de calculer la largeur de bande nécessaire pour obtenir la durée d'impulsion voulue dans le cas où la phase spectrale $\varphi(\omega)$ est constante ou linéaire en fréquences.

$$\Delta\omega_p\tau_p = 2\pi\Delta\nu_p\tau_p \geq 2\pi c_B \quad (2.5)$$

$\Delta\nu_p$ est la largeur spectrale en termes de fréquences ($\Delta\omega_p = 2\pi\Delta\nu_p$) et c_B est une constante entre 0 et 1 qui dépend de la forme de l'impulsion. Dans le cas d'une impulsion gaussienne, c_B est égal à 0,441 et le produit doit donc être supérieur ou égal à 2,77. Pour une impulsion de forme sécante hyperbolique, le profil de la plupart des impulsions laser ultra-brèves en laboratoire, c_B est de 0,315 et le produit, supérieur ou égal à 1,98. Lorsque le produit est égal à cette valeur, on dit que l'on a une impulsion à la limite de Fourier (FTL, de l'anglais *Fourier-Transform limit*) [28]. Nous

verrons au chapitre 3 différentes techniques qui existent pour déterminer la durée d'impulsions laser ultra-brèves et les caractériser dans leur ensemble. Il s'agit d'un exercice loin d'être trivial.

Sauf indication contraire, il est important de noter que la largeur spectrale (ou largeur de bande) est définie dans cette thèse comme la largeur à mi-hauteur (FWHM, de l'anglais *full width at half maximum*) du spectre de l'impulsion. De même, la durée est définie comme la FWHM du profil d'intensité.

2.1.2 Propagation et dispersion

Il ne suffit pas d'avoir des impulsions ultra-brèves, encore faut-il les propager pour pouvoir les utiliser dans diverses applications. La propagation des impulsions amène son lot de considérations ; la dispersion chromatique fait en sorte qu'il est difficile de conserver la courte durée d'une impulsion qui se propage. En effet, toutes les longueurs d'onde de la lumière ne voyagent pas à la même vitesse dans un milieu. Nous avons vu précédemment que plus une impulsion est courte, plus son spectre est large, donc il sera d'autant plus laborieux de la propager sans qu'elle ne s'étale dans le temps.

Ainsi, la vitesse de groupe v_g et la vitesse de phase v_ϕ d'une onde électromagnétique varient en fonction de la fréquence à cause de la dispersion. La vitesse de groupe correspond à la vitesse à laquelle le paquet d'onde se propage, c'est-à-dire la vitesse de mouvement de l'enveloppe de l'onde (ligne rouge pointillée à la Figure 2.1), et son expression est donnée par l'équation (2.6).

$$v_g = \left(\frac{\partial k}{\partial \omega} \right)^{-1} = c \left(\frac{\partial}{\partial \omega} (\omega n(\omega)) \right)^{-1} = \frac{c}{n(\omega) + \omega \frac{\partial n}{\partial \omega}} \quad (2.6)$$

Ici, $k(\omega) = \frac{\omega n(\omega)}{c}$ est le nombre d'onde, parfois appelé constante de propagation, et $n(\omega)$ est l'indice de réfraction du milieu de propagation.

Quant à la vitesse de phase donnée par l'équation (2.7), elle est définie comme la vitesse de l'onde porteuse ou du front d'onde (ligne noire pleine à la Figure 2.1).

$$v_\phi = \frac{\omega}{k(\omega)} = \frac{c}{n(\omega)} \quad (2.7)$$

Dans le vide, la vitesse de phase de la lumière est $c = 299\,792\,458$ m/s. Cette vitesse varie dans les autres milieux avec les changements d'indice de réfraction.

Comme le mettent en évidence les équations de cette section, la dispersion provient de la dépendance de l'indice de réfraction à la fréquence (ou à la longueur d'onde). L'équation de Sellmeier (2.8) est la principale relation empirique utilisée pour calculer l'indice de réfraction n d'un milieu en fonction de la longueur d'onde λ .

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - B_i} \quad (2.8)$$

A_i et B_i sont des coefficients empiriques et les 3 premiers coefficients (A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 et B_3) sont souvent suffisants pour obtenir une bonne approximation de l'indice de réfraction d'un milieu.

Il devient donc intéressant d'exprimer le champ électrique $\tilde{E}(\omega, z)$ d'une impulsion laser en tenant compte de sa propagation dans une direction z , comme dans l'équation (2.9), pour examiner plus en détail la dispersion qui découle de la propagation.

$$\tilde{E}(\omega, z) = \tilde{E}(\omega, 0) e^{-ik(\omega)z} \quad (2.9)$$

L'une des façons d'exprimer quantitativement la dispersion consiste à effectuer le développement de Taylor du nombre d'onde $k(\omega)$, qui dépend de l'indice de réfraction du milieu, autour de ω_0 .

$$\begin{aligned} k(\omega) &= k_0 + k_1(\omega - \omega_0) + k_2 \frac{(\omega - \omega_0)^2}{2} + k_3 \frac{(\omega - \omega_0)^3}{3!} + \dots \\ &= k_0 + \frac{\partial k}{\partial \omega}(\omega - \omega_0) + \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{2} + \frac{\partial^3 k}{\partial \omega^3} \frac{(\omega - \omega_0)^3}{3!} + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dans le terme de 1^{er} ordre, k_1 , la dérivée première de k , est l'inverse de la vitesse de groupe v_g comme présenté à l'équation (2.6).

$$k_1 = \left. \frac{\partial k}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} = \frac{1}{v_g} \quad (2.11)$$

Quant à la dérivée de 2^e ordre du développement de Taylor, elle correspond à la dispersion de vitesse de groupe (GVD, de l'anglais *group velocity dispersion*), définie à l'équation (2.12) ci-dessous.

$$GVD \equiv k_2 = \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{1}{v_g} \right) = \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial k}{\partial \omega} \right) = \left. \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right|_{\omega_0} \quad (2.12)$$

La GVD est généralement exprimée en fs²/mm et est une caractéristique propre à chaque matériau. Par exemple, le verre de silice a une GVD d'environ 36 fs²/mm à 800 nm, tandis qu'elle est d'environ 1055 fs²/mm pour le séléniure de zinc (ZnSe) à la même longueur d'onde.

Une autre façon de considérer la dispersion consiste à reprendre le développement de Taylor, pour la phase de l'impulsion cette fois. À partir de l'équation (2.9), il est possible d'isoler l'expression de la phase qui correspond à $\varphi(\omega) = k(\omega)z$. Le développement de Taylor de la phase $\varphi(\omega)$ autour de ω_0 permet de retrouver une expression analogue à l'équation (2.10) plus haut. Chaque terme de l'équation (2.13) correspond à un ordre de dispersion.

$$\begin{aligned}\varphi(\omega) &= \varphi_0 + \varphi_1(\omega - \omega_0) + \varphi_2 \frac{(\omega - \omega_0)^2}{2} + \varphi_3 \frac{(\omega - \omega_0)^3}{3!} + \dots \\ &= \varphi_0 + \frac{\partial \varphi}{\partial \omega}(\omega - \omega_0) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \omega^2} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{2} + \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \omega^3} \frac{(\omega - \omega_0)^3}{3!} + \dots\end{aligned}\quad (2.13)$$

Le terme d'ordre 0, correspond à la phase absolue ou à un simple décalage de phase (0 ou π , par exemple). Dans le domaine temporel, cela représente la position du champ électromagnétique sous l'enveloppe (voir la Figure 2.1). La phase absolue est ainsi souvent désignée sous le nom de phase porteuse-enveloppe (CEP, de l'anglais *carrier-envelope phase*). La CEP peut être particulièrement importante à considérer dans le cas d'impulsions de quelques cycles optiques pour certaines applications très sensibles au maximum d'intensité du champ électromagnétique.

Le terme de 1^{er} ordre contient le délai de groupe T_g , dont la définition est donnée par l'équation (2.14). Il représente simplement un décalage de l'impulsion dans le temps. Ainsi, lorsque $T_g = 0$, l'impulsion est centrée 0, tandis que pour $T_g = 10$ fs, elle est centrée à 10 fs. Une phase d'ordre 1 aura une allure linéaire.

$$T_g \equiv \varphi_1 = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} \quad (2.14)$$

Le 2^e ordre de la phase est relié au 2^e ordre de dispersion, qu'on qualifie de dispersion de délai de groupe (GDD, de l'anglais *group delay dispersion*).

$$GDD \equiv \varphi_2 = \left. \frac{\partial T_g}{\partial \omega} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \omega^2} \right|_{\omega_0} = GVD \times L \quad (2.15)$$

La GDD est directement reliée à la GVD comme le montre l'équation (2.15) et est généralement exprimée en fs^2 . Une phase d'ordre 2 aura une forme quadratique.

La dispersion d'une impulsion est également appelée *chirp* (le terme piaillage, traduction française de *chirp*, reste relativement peu employé). Dans le cas de dispersion de 2^e ordre, on dit que l'impulsion a un *chirp* linéaire ou qu'elle est *chirpée* linéairement, bien que sa phase soit quadratique. Cela fait référence au fait que la fréquence instantanée ω_i de l'impulsion varie linéairement dans le temps. La fréquence instantanée est définie à l'équation (2.16), où ω_0 est la fréquence centrale de l'onde porteuse et ϕ est la phase temporelle de l'impulsion.

$$\omega_i(t) = \omega_0 + \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.16)$$

Lorsque le rouge arrive avant le bleu, c'est-à-dire que la fréquence instantanée de l'impulsion augmente avec le temps, le *chirp* est positif. À l'inverse, lorsque la fréquence de l'impulsion diminue avec le temps (du bleu au rouge), le *chirp* est négatif.

Si l'on revient au développement de Taylor de la phase, le terme de 3^e ordre correspond à la dispersion de 3^e ordre (TOD, de l'anglais *third-order dispersion*).

$$TOD \equiv \varphi_3 = \left. \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \omega^3} \right|_{\omega_0} \quad (2.17)$$

En présence de TOD, la phase spectrale d'une impulsion prend donc une forme cubique et le *chirp* est quadratique.

Les effets des différents ordres de dispersion lors de la propagation d'une impulsion ultra-brève sont illustrés à la Figure 2.2, où l'impulsion initiale est en bleu tout à gauche. Dans le vide, l'impulsion ne subit aucun changement et demeure donc identique après un temps de propagation donné (impulsion en bleu à droite). Lorsque la même impulsion initiale se propage dans un autre milieu, elle subit les effets de la dispersion. La dispersion d'ordre 1 (délai de groupe) retarde simplement l'impulsion dans le temps, comme le montre le décalage selon l'axe temporel de l'impulsion en rouge et en vert dans la Figure 2.2. L'impulsion en rouge subit aussi un effet de la dispersion d'ordre 2, avec un *chirp* linéaire positif puisque les fréquences élevées arrivent avant les fréquences basses (la fréquence instantanée augmente avec le temps). On remarque également que l'impulsion est plus étalée dans le temps et qu'elle perd en intensité. Enfin, on note la présence de battement pour l'impulsion en vert, souvent synonyme de dispersion de 3^e ordre. Cela provient de l'interférence de fréquences basses avec des fréquences élevées qui

arrivent au même instant. On observe alors ce qui s'apparente à des impulsions satellites en tête (en queue) de l'impulsion principale, lorsque le signe de la TOD est négatif (positif).

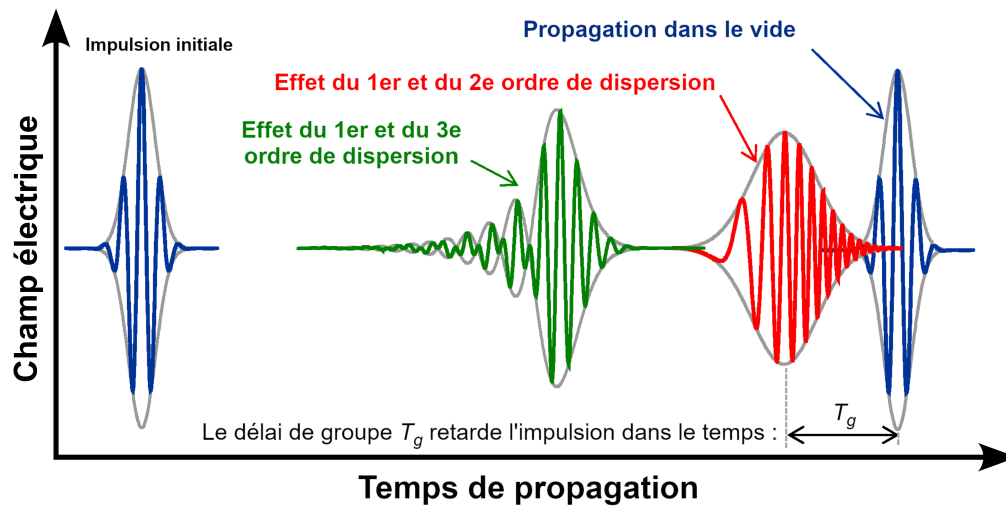


Figure 2.2 Effet des différents ordres de dispersion sur la durée d'une impulsion

Représentation du champ électrique d'une impulsion en fonction du temps de propagation pour différents ordres de dispersion. L'impulsion initiale est en bleu et demeure inchangée après la propagation dans le vide. L'impulsion en rouge montre l'effet du 1^{er} et du 2^e ordre de dispersion tandis que celle en vert montre l'effet du 1^{er} et du 3^e ordre de dispersion (traduction française de la Figure 1. *Schematic temporal effect of the first three phase derivatives* tirée de [29] sous la licence [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/)).

Il existe des ordres de dispersion plus élevés dont il faut tenir compte dans certains cas, mais ils sont négligeables pour la plupart des impulsions ultra-brèves typiques.

Plusieurs techniques pour mesurer la phase d'une impulsion laser ultra-brève et reconnaître la présence de dispersion (GDD, TOD, etc.) sont présentées au chapitre 3. En général, une phase linéaire est souhaitée, car elle signifie que l'impulsion n'est pas étirée dans le temps et donc, plus près de sa durée minimale (FTL).

2.1.2.1 Contrôle de la dispersion et compression linéaire d'impulsions

Nous venons de voir à la section précédente que la dispersion est souvent exprimée en termes de GDD ou de GVD. Tout matériau possède une valeur de GDD et de GVD qui lui est propre à chaque longueur d'onde donnée. On dit que la dispersion est normale lorsque les composantes « rouges » de l'impulsion (longueurs d'onde plus longues) voyagent plus rapidement que les « bleues » (longueurs d'onde plus courtes), c'est-à-dire que leur vitesse de groupe est supérieure. Cela correspond à $GVD > 0$ selon la définition de la dispersion de vitesse de groupe donnée à

l'équation (2.12). Par opposition, la dispersion est dite anormale lorsque les composantes « bleues » de l'impulsion se propagent plus rapidement que les « rouges ». On a alors $GVD < 0$. Lorsque la dispersion est nulle ($GVD = 0$), les longueurs d'onde composant l'impulsion voyagent toutes sensiblement à la même vitesse, ce qui minimise l'élargissement temporel pendant la propagation. La longueur d'onde de dispersion zéro correspond au point d'inflexion (dérivée seconde nulle) de la courbe de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, à la frontière entre les zones de dispersion normale et anormale. Cette longueur d'onde est exploitée dans diverses applications, notamment pour les processus paramétriques non linéaires que nous verrons au chapitre suivant et la propagation dans les fibres optiques. Par exemple, la longueur d'onde de dispersion zéro est autour de $1,56 \mu\text{m}$ pour le grenat d'yttrium et d'aluminium, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, mieux connu sous le nom de YAG (de l'anglais *yttrium aluminium garnet*). Il est à noter que la définition de la dispersion de vitesse de groupe est différente dans le domaine de la fibre optique, où elle est typiquement exprimée en $\text{ps}/(\text{nm km})$ et représentée par D_λ (car λ est proportionnel à $1/\omega$). Dans ce cas, la dispersion normale correspond à $D_\lambda < 0$.

La dispersion est inévitable lorsque l'on propage des impulsions laser ultra-brèves à travers un montage optique. En effet, les impulsions traversent différents composants optiques, tels que des lentilles, des séparateurs de faisceau, des filtres et des fenêtres pour des chambres à vide, qui sont faits de matériaux dispersifs (N-BK7, SiO_2 , CaF_2 , ZnSe , etc.). La plupart de ces matériaux induisent une dispersion normale dans le visible et l'infrarouge proche. Il existe plusieurs astuces pour contrôler cette dispersion et ainsi, par exemple, compresser les impulsions pour obtenir les durées les plus courtes possibles.

L'une d'entre elles est l'utilisation de paires de miroirs dispersifs (ou miroirs *chirpés*), un type de miroirs diélectriques imaginé par Szipöks *et al.* permettant de compenser la dispersion normale [30, 31]. Un miroir dispersif est constitué d'une superposition de différentes couches alternant entre un indice de réfraction faible et élevé, chaque couche réfléchissant une certaine longueur d'onde et permettant aux autres longueurs d'onde de passer à travers, comme l'illustre la Figure 2.3 (a). Dans le cas d'une impulsion étirée après avoir traversé une épaisseur de verre notamment, la réflexion sur différentes couches d'un miroir dispersif permettra aux longueurs d'onde plus lentes de rattraper celles en tête de l'impulsion et donc de compresser l'impulsion. Une valeur de GDD par réflexion à une longueur d'onde donnée (-50 fs^2 par réflexion à 800 nm , par exemple) est associée à chaque miroir dispersif. La dispersion induite par ce type de miroir ne peut donc qu'être un multiple entier (nombre de réflexions) de cette valeur. L'ajout de diverses épaisseurs de matériaux dispersifs, comme du verre de silicium (36 fs^2 par mm à 800 nm), peut

compléter l'utilisation des miroirs dispersifs pour obtenir la valeur de GDD voulue et ainsi compenser complètement la dispersion d'une impulsion laser.

La technique la plus courante pour contrôler la dispersion pour les lasers ultrarapides de haute puissance demeure toutefois les paires de réseaux de diffraction diélectriques (voir la Figure 2.3 (b)), car leur seuil de dommage laser (LIDT, de l'anglais *laser-induced damage threshold*) est très élevé. Les réseaux métalliques ont un LIDT de l'ordre de quelques centaines de mJ/cm^2 , tandis qu'il atteint l'ordre des J/cm^2 pour les réseaux diélectriques [32, 33]. Dans le cas des miroirs dispersifs, le LIDT dépasse rarement la centaine de mJ/cm^2 . Les paires de réseaux permettent également d'atteindre des valeurs de dispersion anormale beaucoup plus élevées avec un montage compact, comparativement aux paires de prismes, par exemple. Le principe des paires de réseaux de diffraction repose sur la dispersion angulaire qui induit de la dispersion chromatique. En effet, les longueurs d'onde qui composent l'impulsion incidente sur le premier réseau sont diffractées à différents angles et parcourent donc chacune une distance différente avant d'atteindre le second réseau. Ce deuxième réseau vient compenser la dispersion angulaire induite et rendre toutes les composantes du faisceau parallèles à nouveau. Les différentes composantes spectrales restent cependant décalées spatialement dans la direction transverse à la propagation. Elles peuvent être recombinaées pour retrouver un faisceau cohérent spatialement en ajoutant un miroir plan en sortie du deuxième réseau de façon à rétrofléchir le faisceau à travers les deux réseaux. Cela double également la GVD anormale induite. L'ajustement de la distance entre les deux réseaux offre un contrôle continu de la GVD, un avantage important comparativement aux miroirs dispersifs. La configuration décrite – la plus simple pour des paires de réseaux de diffraction – est celle de Treacy [34, 35], qui permet uniquement d'induire une dispersion anormale avec un ratio fixe de dispersion de deuxième ordre et d'ordres plus élevés. La configuration de Martinez est similaire, à la différence que deux lentilles sont ajoutées entre la paire de réseaux pour former un télescope qui image le premier réseau [36]. Les deux configurations sont présentées dans la Figure 2.3 (b). Les distances entre les lentilles et les réseaux peuvent être ajustées pour obtenir une dispersion positive comme négative. Les paires de prismes peuvent aussi servir d'éléments optiques à dispersion angulaire pour contrôler la dispersion chromatique, dans des configurations semblables à celles des réseaux de diffraction [37].

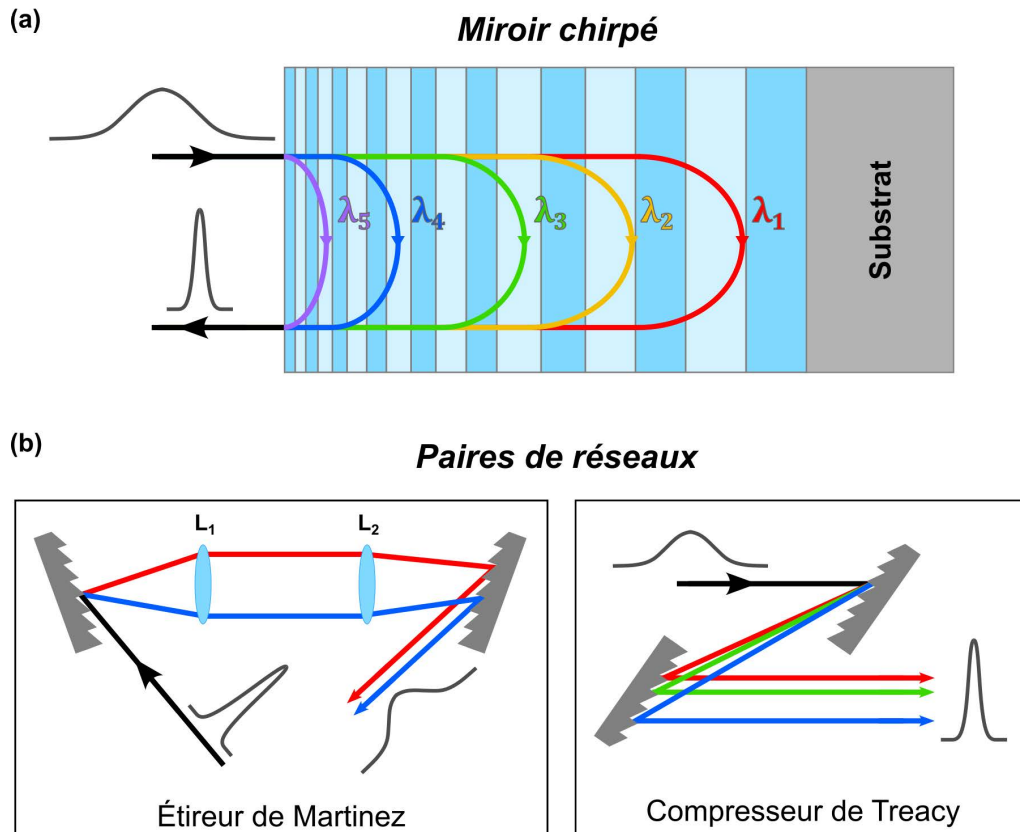


Figure 2.3 Schémas des méthodes de compensation de la dispersion

(a) Schéma de principe d'un miroir *chirpé*, composé d'un substrat sur lequel sont déposées plusieurs couches successives qui réfléchissent chacune une plage de longueurs d'onde précise et (b) exemples de configuration de paires de réseaux dispersifs. Le schéma de gauche correspond à la configuration de Martinez pour étirer une impulsion alors que celui de droite représente la configuration de Treacy pour la compression.

Le principal avantage des paires de réseaux et de prismes, outre leur seuil de dommage élevé, est donc qu'ils permettent un ajustement fin en continu, plutôt que discret, de plusieurs ordres de dispersion. Par contre, leur réflectivité est généralement moins bonne que celle des miroirs dispersifs, entraînant une perte de signal plus importante. La transmission en sortie d'une paire de réseaux est typiquement d'environ 75%, alors qu'elle demeure au-dessus de 90% pour les miroirs dispersifs. Lorsque la dispersion à corriger est faible, les miroirs dispersifs demeurent le meilleur choix.

Le contrôle de la dispersion est également à la base de l'amplification à dérive de fréquences (CPA, de l'anglais *chirped pulse amplification*) [38], une technique qui a révolutionné le monde des lasers et a valu aux chercheur(se)s Donna Strickland et Gérard Mourou le prix Nobel de physique en 2018. La technique du CPA consiste à étirer une impulsion dans le temps avec une paire de réseaux avant d'amplifier son énergie puis de la compresser temporellement à nouveau

en compensant la dispersion avec une seconde paire de réseaux. Typiquement, la configuration de Martinez [36] est utilisée pour la première paire de réseaux (étireur) puis la configuration de Treacy [35] pour la seconde paire (compresseur), depuis qu'il a été montré que ces deux configurations sont complémentaires pour compenser tous les ordres de dispersion [39, 40]. La technique du CPA permet donc d'obtenir les impulsions laser à la puissance crête la plus élevée et est utilisée dans la grande majorité des laboratoires de lasers ultrarapides dans le monde, dont ALLS.

Les méthodes de compensation de la dispersion abordées dans cette section donnent lieu à la compression linéaire d'impulsions ultra-brèves. Nous verrons à la section 2.4.1 ainsi qu'au chapitre 5 qu'il existe également des techniques non linéaires pour la compression d'impulsions, notamment avec les fibres à cœur creux. En combinant ces approches avec les miroirs *chirpés*, il est possible d'obtenir des impulsions laser approchant le cycle unique [41-43].

2.2 Introduction aux effets non linéaires

Jusqu'à présent, tous les concepts présentés dans le chapitre 2 de cette thèse sont des effets dits « linéaires » car la réponse du milieu de propagation au champ électrique est linéaire, c'est-à-dire directement proportionnelle à l'intensité du champ électrique qui le traverse. En optique linéaire, on considère en outre que les propriétés du milieu ne dépendent pas de l'intensité de la lumière et que le milieu ne peut modifier la fréquence de la lumière. Lorsque l'intensité de la lumière est suffisamment élevée, ces considérations ne tiennent plus, comme nous le verrons dans cette section et les suivantes, donnant lieu à une multitude d'effets non linéaires [44, 45].

Seuls les lasers permettent essentiellement d'atteindre les intensités de champ électrique nécessaires pour déclencher des effets non linéaires. C'est le cas lorsque le champ électrique atteint des intensités qui ne sont plus négligeables par rapport aux champs atomiques et moléculaires locaux dans le milieu.

Dans le régime non linéaire, l'indice de réfraction du milieu varie en fonction de l'intensité du champ électrique du laser. De plus, les faisceaux lumineux qui se propagent et s'entrecroisent dans un milieu non linéaire interagissent entre eux, générant par exemple de nouvelles fréquences. Ainsi, il devient possible de modifier la fréquence de la lumière à travers un milieu non linéaire, une propriété exploitée tout au long de cette thèse afin de générer des impulsions laser à une variété de longueurs d'onde adaptées aux besoins spécifiques de chaque expérience.

En d'autres termes, l'intensité de la lumière vient modifier les propriétés optiques du milieu, qui à son tour modifie les propriétés de la lumière qui s'y propage, que ce soit le champ électrique du faisceau initial ou celui d'autres faisceaux. Pour décrire ce phénomène, on exprime la polarisation $\mathcal{P}(t)$ du milieu diélectrique en fonction du champ électrique $E(t)$ qui s'y propage, à l'équation (2.18). L'expression est développée sous forme de série entière [28, 45].

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(t) &= \epsilon_0 \chi(E) E(t) \\ &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots] \\ &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) + \dots\end{aligned}\tag{2.18}$$

ϵ_0 est la permittivité du vide et $\chi^{(n)}$ sont les susceptibilités électriques d'ordre n . La susceptibilité d'ordre n est un tenseur d'ordre $n + 1$ (un tenseur d'ordre 0 est un scalaire, un tenseur d'ordre 1, un vecteur, un tenseur d'ordre 2, une matrice, etc.) et est fonction de l'indice de réfraction du milieu. Cette expression de la polarisation non linéaire \mathcal{P} peut ensuite être utilisée dans l'équation d'onde (2.19) dont découle toute la théorie de l'optique non linéaire.

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{P}}}{\partial t^2}\tag{2.19}$$

À des fins pratiques, nous nous concentrons uniquement sur l'équation de la polarisation qui permet de mettre en évidence divers effets non linéaires. Pour ce faire, nous allons examiner chaque terme de l'équation (2.18) de manière individuelle.

Le premier terme correspond simplement à la polarisation linéaire, $\mathcal{P}^{(1)}(t)$, qui suffit lorsque le champ électrique de la lumière est peu intense, comme expliqué précédemment.

$$\mathcal{P}^{(1)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t)\tag{2.20}$$

Le second terme de l'équation (2.18) représente la polarisation non linéaire d'ordre 2, $\mathcal{P}^{(2)}(t)$, tandis que le troisième terme est la polarisation non linéaire d'ordre 3, $\mathcal{P}^{(3)}(t)$, et ainsi de suite.

$$\mathcal{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)\tag{2.21}$$

$$\mathcal{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)\tag{2.22}$$

Les sections 2.3 et 2.4 sont consacrées respectivement aux effets non linéaires d'ordre 2 et d'ordre 3 exploités dans le cadre de cette thèse, sans pour autant fournir une description exhaustive de tous les effets existants.

2.3 Effets non linéaires de 2^e ordre

La susceptibilité électrique $\chi^{(2)}$ donne lieu à plusieurs effets non linéaires d'ordre 2. Ce ne sont cependant pas tous les milieux et matériaux dans lesquels on peut générer de tels effets. En effet, seuls les matériaux non centrosymétriques, c'est-à-dire dépourvus de symétrie d'inversion, présentent une susceptibilité non linéaire d'ordre 2. Cette propriété peut aisément être déduite en examinant l'équation (2.21) pour un matériau symétrique. Si l'on inverse le signe du champ électrique $E(t)$, la polarisation doit également changer de signe pour respecter la symétrie d'inversion, qui stipule que les propriétés d'un milieu ne devraient pas être modifiées par une transformation $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Hors, la seule façon de satisfaire cette condition dans le cas de la polarisation d'ordre 2 est lorsque $\chi^{(2)} = 0$.

Ainsi, seuls les effets non linéaires d'ordre impair, à partir de l'ordre 3, peuvent être générés dans un matériau centrosymétrique [44, 45]. Les gaz, les liquides et les solides amorphes, comme le verre, sont tous centrosymétriques et possèdent donc un $\chi^{(2)} = 0$. Certains cristaux sont également centrosymétriques, dépendamment de leur groupe d'espace (monoclinique, par exemple).

Afin de mettre en évidence la plupart des effets non linéaires d'ordre 2, le plus simple est de considérer l'équation du champ électrique $E(t)$ d'une onde lumineuse comportant deux composantes en fréquence, ω_1 et ω_2 , avec des amplitudes respectives E_1 et E_2 .

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c. \quad (2.23)$$

La polarisation non linéaire d'ordre 2 associée à la propagation de ce champ dans un milieu non linéaire est développée à l'équation (2.24), en reprenant l'expression de l'équation (2.21).

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{(2)}(t) &= \epsilon_0 \chi^{(2)} \left[E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} \right. \\ &\quad \left. + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c. c. \right] + 2\epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] \quad (2.24) \\ &= \mathcal{P}(2\omega_1) + \mathcal{P}(2\omega_2) + \mathcal{P}(\omega_1 - \omega_2) + \mathcal{P}(\omega_1 + \omega_2) + \mathcal{P}(0) + c. c. \end{aligned}$$

Ainsi, les deux premiers termes correspondent à la génération de second harmonique et les termes suivants, dans l'ordre, à la génération de différence de fréquences, à la génération de

somme de fréquences et au redressement optique. Ces processus sont tous ce qu'on appelle des mélanges à trois ondes. En effet, comme le nom l'indique, ils reposent sur l'interaction de trois ondes dans un milieu non linéaire : généralement deux ondes qui se combinent pour en générer une troisième, qui va à son tour interagir avec chacune des deux premières ondes. Il existe également d'autres processus d'ordre 2 tel que l'effet électro-optique. Dans la suite de cette section, nous nous concentrerons sur les deux premiers processus mentionnés qui sont appliqués directement dans les travaux de cette thèse.

Les autres effets n'en sont pas moins importants. La génération de somme de fréquences est un cas général qui englobe la génération de second harmonique. Quant au redressement optique, il correspond à la génération d'une faible tension en courant quasi-continu (quasi-DC, de l'anglais *direct current*). Cet effet est principalement exploité pour la génération de sources THz. Enfin, l'effet électro-optique linéaire, également connu sous le nom d'effet Pockels, implique une variation de l'indice de réfraction du milieu lorsqu'un champ électrique statique ou à très basse fréquence y est appliqué. L'indice de réfraction varie alors proportionnellement à ce champ électrique. Ce principe est à la base des cellules de Pockels, des dispositifs au cœur du fonctionnement de nombreux systèmes laser ultrarapides. Ces cristaux électro-optiques servent à fabriquer des modulateurs électro-optiques utilisés par exemple dans les lasers à commutation Q (*Q-switched lasers*) ou les lasers à verrouillage des modes (*mode-locked lasers*). Une source de haut voltage permet d'appliquer un champ statique à la cellule de Pockels qui va ensuite moduler l'intensité, la phase ou la polarisation du champ électromagnétique de l'onde lumineuse [44, 45].

En principe, tous les effets non linéaires d'ordre 2, voire d'ordres supérieurs, coexistent et peuvent être générés simultanément en présence d'un champ électromagnétique intense. Cependant, nous verrons que c'est l'accord de phase qui dicte le phénomène dominant. Autrement dit, il est possible de choisir délibérément des conditions favorisant un effet non linéaire spécifique. À titre d'exemple, la condition d'accord de phase pour la SHG sera présentée à la section suivante.

2.3.1 Génération de second harmonique (SHG)

Peu de temps après l'invention du laser en 1960 par T. H. Maiman [1], le tout premier effet non linéaire, la génération de second harmonique, fut démontré expérimentalement par Franken *et al.* [46]. Par la suite, la théorie générale pour l'ensemble des processus paramétriques a été élaborée et les démonstrations d'effets non linéaires se sont rapidement succédé [47].

Dans cette section, nous examinerons d'abord le cas spécifique de la génération de second harmonique (SHG, de l'anglais *second harmonic generation*). Comme son nom l'indique, cet effet consiste à générer le second harmonique d'une fréquence fondamentale, autrement dit de doubler la fréquence incidente du champ électromagnétique dans un milieu non linéaire. Il s'agit d'un cas dégénéré de mélange à trois ondes.

Le processus de SHG est représenté schématiquement à la Figure 2.4 (a) dans l'espace et (b) avec un diagramme des niveaux d'énergie. Comme précédemment, nous considérons une onde incidente dont le champ électrique $E(t)$ est donné par l'équation (2.25), cette fois-ci avec une seule composante en fréquence, à ω .

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.25)$$

En insérant ce champ électrique dans l'équation (2.21), on obtient la polarisation non linéaire d'ordre 2 suivante.

$$\mathcal{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0\chi^{(2)}EE^* + \epsilon_0\chi^{(2)}E^2e^{-i2\omega t} + c.c. \quad (2.26)$$

Le premier terme (composante en fréquence nulle) correspond à la rectification optique, comme dans l'équation (2.24), et le second terme, à la SHG, avec une composante en fréquence à 2ω . Ainsi, la destruction de deux photons de fréquence ω entraîne la création d'un photon de fréquence 2ω , comme l'illustre la Figure 2.4 (b). Les lignes pointillées sur cette figure correspondent à des niveaux d'énergie virtuels, qui varient en fonction de l'énergie des photons et des conditions d'accord de phase. Ils ne sont pas intrinsèques au milieu non linéaire. La ligne pleine représente le niveau d'énergie à l'état fondamental de l'atome.

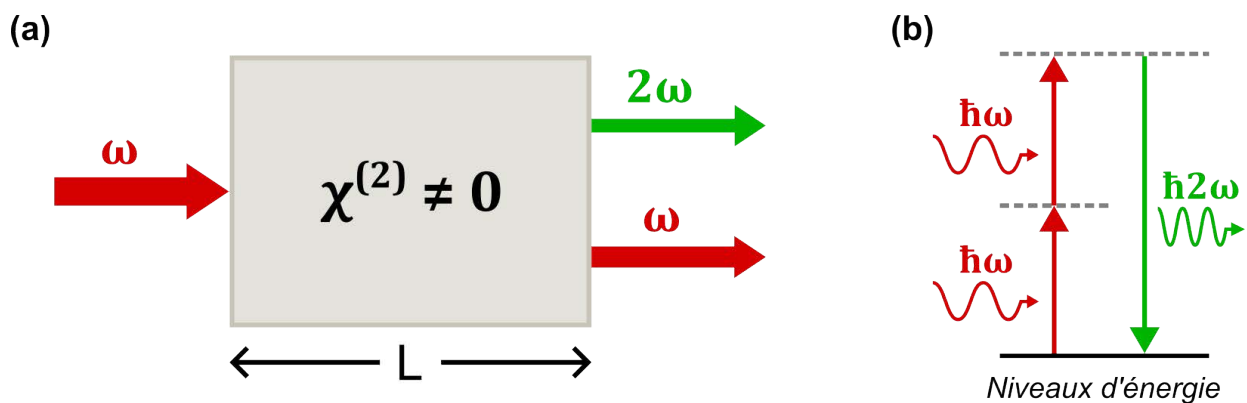


Figure 2.4 Schéma du processus de génération de second harmonique (SHG)

(a) Représentation dans l'espace du processus de second harmonique dans un milieu non linéaire ($\chi^{(2)} \neq 0$) de longueur L et (b) diagramme des niveaux d'énergie du processus de SHG, lors duquel deux photons

d'énergie $\hbar\omega$ se combinent pour générer un photon au double de la fréquence, d'énergie $\hbar 2\omega$. Les lignes en pointillé représentent des niveaux d'énergie virtuels, alors que la ligne pleine est le niveau à l'état fondamental.

Comme tout processus paramétrique, la SHG doit respecter la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Sachant que l'énergie d'un photon est donnée par $\hbar\omega$ et que sa quantité de mouvement est $\hbar\vec{k}$, où \vec{k} est le vecteur d'onde (ou nombre d'onde, $k = \omega n/c$), on obtient les équations (2.27) et (2.28) dans le cas général d'un mélange à trois ondes, ω_1 , ω_2 , et ω_3 .

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (2.27)$$

$$\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_3 \quad (2.28)$$

Lorsque simplifiée, la première correspond à la condition d'accord de fréquences de l'équation (2.29).

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (2.29)$$

Quant à l'équation de conservation de quantité de mouvement, elle mène à la condition générale d'accord de phase (2.30), une condition critique pour que l'effet non linéaire puisse être généré de façon efficace.

$$n_1\omega_1 + n_2\omega_2 = n_3\omega_3 \quad ; \quad \Delta k = k_1 + k_2 - k_3 \quad (2.30)$$

À noter que la condition (2.30) s'applique à des faisceaux colinéaires ; elle doit être légèrement adaptée pour les cas non colinéaires. Lorsque $\Delta k = 0$, l'accord de phase est parfait. La dispersion complique l'atteinte de cette condition et requiert des astuces particulières. L'une d'entre elles est l'utilisation de matériaux anisotropes, tels que des cristaux biréfringents. En effet, ils possèdent un indice de réfraction qui varie en fonction de la polarisation des ondes par rapport à l'axe optique. Il est alors possible d'ajuster l'angle de ces cristaux ainsi que la polarisation des ondes afin de respecter la condition (2.30). Les cristaux biréfringents employés sont le plus souvent uniaxiaux, c'est-à-dire possédant un axe ordinaire et un axe extraordinaire dont les indices de réfraction sont $n_o(\omega)$ et $n_e(\omega)$, respectivement. Ainsi, l'indice de réfraction $n(\omega)$ d'une onde ω le long de l'axe ordinaire (o) est donné par $n(\omega) = n_o(\omega)$ et, le long de l'axe extraordinaire (e), par $n(\omega) = n(\theta, \omega)$, où $n(\theta, \omega)$ doit respecter l'équation (2.31).

$$\frac{1}{n^2(\theta, \omega)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(\omega)} \quad (2.31)$$

θ correspond à l'angle entre la direction de propagation de l'onde et l'axe optique du cristal. L'indice de réfraction pour une onde le long de l'axe extraordinaire varie donc de n_o pour $\theta = 0^\circ$ à n_e pour $\theta = 90^\circ$. Les configurations des ondes et de leur polarisation sont divisées en deux catégories : type I, où les ondes ω_1 et ω_2 ont la même polarisation, orthogonale à ω_3 (*ooe* ou *eeo*) et type II, dans laquelle les ondes ω_1 et ω_2 ont des polarisations orthogonales (*oeo*, *ooo*, *oeo* ou *oeo*).

Revenons maintenant au processus de SHG. Dans ce cas précis, la configuration est nécessairement de type I, car la polarisation des ondes ω_1 et ω_2 est identique ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$). En remplaçant ces paramètres ainsi que $\omega_3 = 2\omega$ dans l'équation (2.30), on trouve que $n_1 = n_3$. Considérons un exemple concret où l'onde fondamentale ω , c'est-à-dire l'onde de départ dont la fréquence sera modifiée, est extraordinaire (*eeo*), ce qui correspond à des indices de réfraction $n_1 = n(\theta, \omega)$ et $n_3 = n_o(2\omega)$. La condition d'accord de phase spécifique devient alors

$$n(\theta, \omega) = n_o(2\omega) \quad (2.32)$$

et $n(\theta, \omega)$ est donné par l'équation (2.31). Cette condition est souvent représentée graphiquement dans le système de coordonnées polaires, comme à la Figure 2.5. Le cercle et l'ellipse en trait pointillé rouge correspondent à l'indice de réfraction à ω , respectivement pour une onde ordinaire et extraordinaire, et le cercle et l'ellipse en trait plein vert, à l'indice de réfraction pour le signal de SHG à 2ω , respectivement pour une onde ordinaire et extraordinaire.

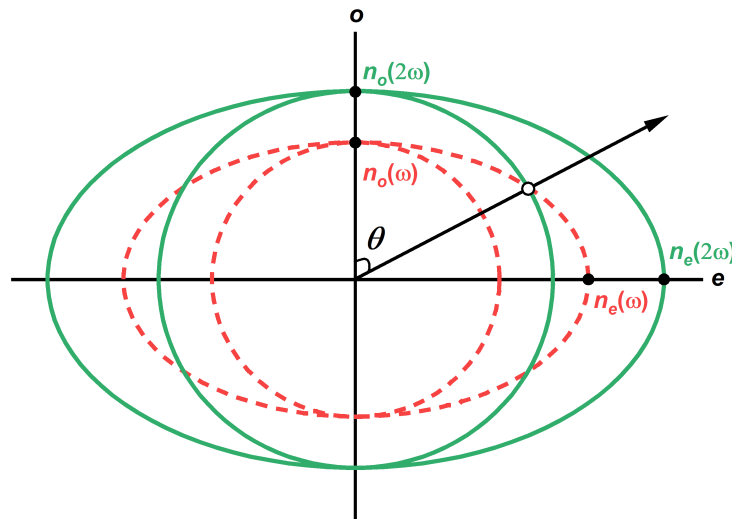


Figure 2.5 Condition d'accord de phase pour la SHG

Représentation graphique de la condition d'accord de phase pour la SHG de type I (*eeo*) dans un cristal uniaxial : les ellipses sont tracées à partir de l'équation (2.31). Les courbes rouges (trait pointillé)

correspondent aux indices de réfraction à la fréquence ω et les courbes vertes (trait plein), aux indices de réfraction au double de la fréquence, 2ω . Le point d'intersection de l'ellipse rouge avec le cercle vert donne l'angle θ d'accord de phase. Il s'agit de l'angle entre la direction de polarisation de l'onde incidente et l'axe optique du cristal.

Dans notre exemple, la solution de l'équation (2.32) est l'angle à l'intersection de l'ellipse pointillée avec le cercle plein. Il s'agit donc de l'angle auquel positionner le cristal pour que la condition d'accord de phase soit respectée et ainsi générer un signal de SHG à 2ω . Cet angle est ajusté en fonction de la longueur d'onde désirée. En pratique, les cristaux sont coupés à l'angle voulu par les fournisseurs, ce qui permet de poser aisément le cristal de manière transverse à la direction de propagation du faisceau lors des expériences.

Il existe plusieurs cristaux permettant la génération de second harmonique, dont les plus courants sont les cristaux de bêta-borate de baryum (β -BaB₂O₄, communément appelé BBO) [48]. D'autres cristaux non linéaires fréquemment employés pour la SHG incluent le KDP (KH₂PO₄), le KTP (KTiOPO₄) et le LBO (LiB₃O₅) [49-51]. Ces cristaux sont généralement taillés à des angles favorisant la SHG à des longueurs d'onde spécifiques.

Les applications de la SHG sont multiples : elle facilite la modification de la longueur d'onde d'un signal fondamental, selon les besoins d'une expérience. Par exemple, elle permet de générer aisément des photons plus énergétiques lorsque nécessaire pour la photoexcitation de matériaux, comme dans les expériences pompe-sonde dont traite le chapitre 4. Dans le cadre des travaux expérimentaux de cette thèse, la SHG a effectivement été employée dans l'article 3 (chapitre 7) et le chapitre 8 pour modifier la longueur d'onde de la pompe (passant de 800 nm à 400 nm) qui photoexcite le matériau à l'étude, à savoir le dioxyde de vanadium. En outre, la SHG est fréquemment utilisée comme effet non linéaire pour la caractérisation d'impulsions laser ultra-brèves, comme illustré dans le chapitre 3 avec la technique SHG-FROG, qui est notamment mise en œuvre dans les articles 1 et 3 (chapitres 5 et 7). Enfin, la microscopie non linéaire est un autre champ d'application de ce processus, principalement pour l'imagerie de tissus qui produisent naturellement un signal de SHG. Comme elle n'implique pas d'excitation des molécules comme la fluorescence, cela réduit le risque d'endommager les tissus (pas de photoblanchiment) [52].

En outre, la SHG offre une approche indirecte pour optimiser les impulsions laser. Il est en effet possible d'ajuster un compresseur laser afin de produire les impulsions les plus courtes possibles en observant le signal de SHG qu'il génère dans un cristal de BBO, par exemple. Ce signal se révèle très sensible aux fluctuations, et nous verrons plus loin dans cette section que plus la puissance crête est élevée, plus le processus de SHG devient efficace. Ainsi, la position optimale

du compresseur (impulsion la plus courte, à la limite de Fourier) correspond donc au signal de SHG le plus intense.

L'expression simplifiée (2.33) de l'efficacité de conversion η_{SHG} de la SHG, qui correspond au ratio de l'intensité du signal de second harmonique $I(2\omega)$ sur l'intensité du signal fondamental $I(\omega)$, permet d'identifier les paramètres clés pour maximiser le processus [44]. On considère ici un accord de phase parfait.

$$\eta_{SHG} \equiv \frac{I(2\omega)}{I(\omega)} = C^2 \frac{L^2}{A} P \quad (2.33)$$

L est la longueur d'interaction, A est l'aire de la section transversale du faisceau fondamental et P est sa puissance crête incidente. Quant à C , il s'agit d'une constante qui est proportionnelle à la fréquence ω et au coefficient non linéaire d'ordre 2 du milieu, d . Ce dernier a généralement une valeur comprise entre 10^{-24} et 10^{-21} C/V² pour les cristaux diélectriques et est relié au vecteur de polarisation d'un milieu anisotrope.

L'équation (2.33) indique donc que plus la puissance du faisceau laser incident est élevée, plus le signal de second harmonique sera important. Les lasers ultrarapides permettant d'atteindre d'énormes puissances crêtes, ils permettent une génération de second harmonique beaucoup plus efficace que les lasers continus. En ce qui a trait au milieu non linéaire, pour un cristal mince, on optimise la SHG en maximisant la longueur d'interaction tout en maintenant la plus petite tache focale possible. Cependant, lorsque le cristal est épais, la diffraction du faisceau gaussien limite la longueur maximale d'interaction, qui ne doit pas dépasser la profondeur de champ du focus (typiquement, deux fois la longueur de Rayleigh). Le signal de SHG maximal est alors obtenu en maximisant la tache focale pour qu'elle couvre la plus grande surface possible du cristal.

Par ailleurs, il est important de noter que plus la longueur de propagation dans le cristal est grande, plus la dispersion induite sera importante et une impulsion laser ultra-brève risque alors d'être très étirée dans le temps. Il faut donc tenir compte de tous ces facteurs dans le choix du cristal pour la SHG.

La génération de somme de fréquences (SFG, de l'anglais *sum frequency generation*) peut être considérée comme une généralisation de la SHG. Plutôt que d'avoir deux photons de même fréquence ω qui s'additionnent pour donner un photon au double de la fréquence, $2\omega = \omega + \omega$, ce sont des photons de fréquences différentes, ω_1 et ω_2 , qui engendrent la somme des deux fréquences, $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

2.3.2 Génération de différence de fréquences (DFG)

La génération de différence de fréquences (DFG, de l'anglais *difference frequency generation*) est un mélange à trois ondes, tout comme la SFG. La Figure 2.6 (a) représente schématiquement le processus de DFG dans un matériau non linéaire ($\chi^{(2)} \neq 0$). Des ondes incidentes de fréquences ω_1 et ω_3 se combinent pour générer une onde de fréquence $\omega_2 = \omega_3 - \omega_1$. Bien que la DFG puisse sembler assez similaire à la SFG à première vue, les phénomènes sont en réalité très différents. La Figure 2.6 (b) met en évidence ces différences en montrant les interactions entre les photons impliqués dans le processus de DFG. Lorsqu'un photon de fréquence ω_3 est détruit, deux photons sont émis, à ω_1 et ω_2 . Le processus est stimulé par la présence de photons incidents à la fréquence ω_1 , afin de générer les photons à la fréquence voulue, ω_2 .

Au même titre que les autres processus paramétriques, la DFG doit respecter certaines conditions spécifiques pour se produire, qui découlent de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Les conditions d'accord de fréquences et d'accord de phase sont exprimées sous la même forme que pour la SHG, aux équations (2.34) et (2.35).

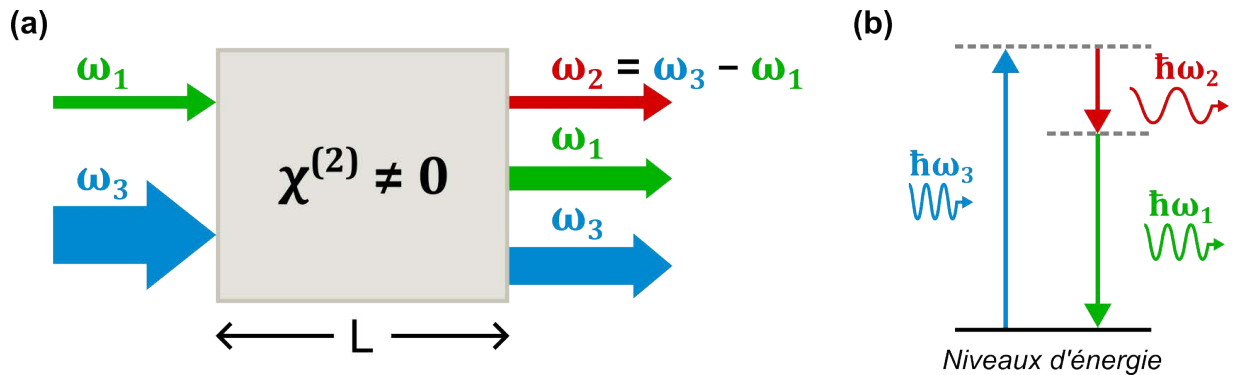


Figure 2.6 Schéma du processus de génération de différence de fréquences (DFG)

(a) Représentation dans l'espace du processus de génération de différence de fréquences dans un milieu non linéaire ($\chi^{(2)} \neq 0$) et (b) diagramme des niveaux d'énergies du processus de DFG, lors duquel un photon d'énergie $\hbar\omega_3$ est détruit pour générer des photons d'énergie $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2$. Des photons incidents d'énergie $\hbar\omega_1$ servent à stimuler le processus aux longueurs d'onde voulues.

$$\omega_3 - \omega_1 = \omega_2 \quad (2.34)$$

$$\vec{k}_3 - \vec{k}_1 = \vec{k}_2 ; n_3\omega_3 - n_1\omega_1 = n_2\omega_2 ; \Delta k = k_3 - k_1 - k_2 \quad (2.35)$$

Tout comme pour la SHG, la DFG est principalement générée dans des cristaux non linéaires taillés selon des angles spécifiques pour faciliter l'accord de phase [53].

Si l'on revient au schéma de la Figure 2.6, la DFG peut être examinée de deux perspectives distinctes. Dans le premier cas, considéré jusqu'à présent, deux fréquences ω_1 et ω_3 sont combinées dans le but de générer une fréquence spécifique ω_2 . Toutefois, le processus réel implique l'amplification de l'onde à la fréquence ω_1 par les photons à la fréquence ω_3 , telle qu'illustrée par la flèche qui s'épaissit pour ω_1 et s'amincit pour ω_3 . La génération d'une nouvelle fréquence ω_2 est alors un effet collatéral de l'amplification. C'est pour cette raison que le produit du mélange d'ondes, ω_2 , est souvent nommé « complémentaire » (ou *idler* en anglais). La section ci-dessous traite spécifiquement de l'amplification paramétrique optique (OPA, de l'anglais *optical parametric amplification*) et est suivie d'une application de la DFG pour la génération de sources dans l'infrarouge moyen.

2.3.2.1 Amplificateurs paramétriques optiques (OPA)

Les amplificateurs paramétriques optiques (OPA) sont des montages optiques qui exploitent la DFG afin de générer de nouvelles fréquences et d'amplifier certaines fréquences suivant le schéma de la Figure 2.6. Par convention, l'onde amplifiée est appelée signal ($\omega_s = \omega_1$) et la pompe fournit l'énergie nécessaire pour l'amplification ($\omega_p = \omega_3$). Le gain, ou l'efficacité, de l'OPA dépend principalement de l'énergie du faisceau de pompe. Quant à la nouvelle fréquence créée pendant le processus, elle est appelée *idler*, tel qu'expliqué précédemment ($\omega_i = \omega_2$). L'équation (2.36) exprime la relation entre les fréquences de la pompe, du signal et de l'idler d'un OPA, laquelle est analogue à l'équation (2.34) définie pour la DFG.

$$\omega_p - \omega_s = \omega_i \quad (2.36)$$

La pompe possède la fréquence la plus élevée, généralement suivie du signal puis de l'*idler* ($\omega_i < \omega_s < \omega_p$).

En pratique, une seule longueur d'onde est communément accessible directement au laboratoire, dépendamment de la source laser principale (par exemple, 800 nm pour un laser Ti:Sa ou 1030 nm pour un laser Yb:YAG). C'est cette longueur d'onde qui est utilisée comme pompe en entrée de l'OPA. D'où provient alors le signal ? Le plus souvent, une petite fraction du faisceau de pompe est prélevée pour la génération d'un supercontinuum (SC), dont une bande étroite du spectre fera office de signal pour l'OPA [54, 55]. Un OPA typique est donc constitué d'impulsions de pompe en entrée, suivies de la génération de SC puis d'un certain nombre d'étages d'amplification du signal.

Les impulsions de pompe sont d'abord focalisées dans un cristal afin de générer le SC, également appelé lumière blanche (WLG, de l'anglais *white light generation*) puisque le spectre s'étend souvent sur plusieurs octaves dans le visible. Le SC obtenu est donc une source cohérente à large bande spectrale, intrinsèquement synchronisée avec le laser pompe. Plutôt qu'un effet non linéaire à lui seul, la génération de SC est une combinaison de plusieurs effets linéaires et non linéaires, notamment l'autofocalisation et l'autoredressement [45, 56]. Les matériaux non linéaires pour la génération de SC sont généralement des cristaux épais au seuil de dommage relativement élevé, tels que le YAG ou le saphir. Une partie du faisceau de pompe (ω_p) restant sert à amplifier une bande spectrale du SC dans un cristal non linéaire (DFG) – il s'agit du premier étage d'amplification. L'angle choisi pour l'accord de phase dicte la longueur d'onde du signal de l'OPA. Un faisceau d'*idler* (ω_i) correspondant à la différence de fréquence entre la pompe et le signal est également généré pendant le processus d'amplification paramétrique. Dépendamment de l'énergie requise en sortie de l'OPA, plusieurs étages d'amplification subséquents peuvent être construits, en utilisant encore une fois la pompe pour amplifier le signal dans un cristal non linéaire à chaque étage, tout en générant l'*idler*.

Les OPA sont accordables sur une grande plage de longueurs d'onde et permettent d'obtenir directement des impulsions ultra-brèves énergétiques à des longueurs d'onde où il n'est pas nécessairement aisé de trouver des milieux de gain pour l'émission stimulée. En effet, il est possible de varier la longueur d'onde de sortie du signal (et de l'*idler*) simplement en ajustant l'angle des cristaux de DFG des étages d'amplification puis en optimisant les délais entre les impulsions pour qu'elles soient synchronisées pour interagir dans chaque cristal. La largeur de la plage de longueurs d'onde pouvant être générées dépend directement de la largeur de bande de l'accord de phase dans les cristaux.

Autant des OPA commerciaux que des OPA construits au laboratoire ont été utilisés dans le cadre des travaux de cette thèse. L'article du chapitre 6 présente notamment la caractérisation des impulsions d'un OPA construit dans le laboratoire ALLS, pompé par un laser ytterbium à 1030 nm à haut taux de répétition. Le signal et l'*idler* en sortie couvrent une plage de longueurs d'onde de 1,75 μm à 2,45 μm . Le schéma de montage de cet OPA à deux étages d'amplification est illustré dans la Figure 6.1 de l'article.

Pour les expériences en lien avec l'étude du VO_2 des chapitres 7 et 8, des OPA commerciaux (*TOPAS, Light Conversion*) à deux étages d'amplification ont permis de générer des faisceaux de signal et d'*idler* dans l'infrarouge proche (NIR, de l'anglais *near-infrared*) à partir d'impulsions de pompe centrées à 800 nm d'un laser Ti:Sa. Un étage d'amplification supplémentaire a été

ajouté en sortie de l'OPA pour accroître l'énergie du signal et de l'*idler*. En effet, bien que l'efficacité de conversion de la DFG et donc de l'amplification paramétrique puisse atteindre jusqu'à 25 %, elle diminue lorsque la longueur d'onde de sortie souhaitée ($\omega_2 = \omega_i$) augmente. La DFG demeure malgré tout l'une des principales techniques pour la génération d'impulsions courtes énergétiques dans l'infrarouge moyen.

2.3.2.2 Sources dans l'infrarouge moyen

L'infrarouge moyen (MIR) est généralement défini comme la gamme spectrale s'étendant de 2,5 μm à 25 μm . Produire des impulsions ultra-brèves à ces longueurs d'onde représente un défi en raison du manque de milieu de gain efficaces dans cette région du spectre. Les technologies laser les plus courantes, telles que les systèmes titane-saphir et ytterbium, émettent dans l'infrarouge proche (NIR, de l'anglais *near-infrared*) à des longueurs d'onde respectives de 800 nm, et 1030 nm ou 1064 nm. Ce sont d'ailleurs les systèmes laser que l'on retrouve au laboratoire ALLS. Au-delà de 2 μm , des milieux de gain comme l'erbium ou certains cristaux dopés exotiques existent, mais les longueurs d'onde d'émission ne dépassent généralement pas 5 μm [57, 58]. La DFG représente ainsi une avenue intéressante pour produire des impulsions ultra-brèves et intenses dans le MIR. En effet, en combinant deux fréquences dans l'infrarouge proche, ω_{NIR1} et ω_{NIR2} , on obtient en sortie des impulsions dans le MIR de fréquence $\omega_{MIR} = \omega_{NIR1} - \omega_{NIR2}$ [59-61]. Comme évoqué précédemment, la DFG est un processus peu efficace à des longueurs d'onde élevées, nécessitant des impulsions d'énergie élevée en entrée pour atteindre une énergie en sortie suffisante pour les besoins de nos expériences.

Dans le cadre de cette thèse, une source dans le MIR basée sur la DFG a été mise en place pour la génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les solides. Les impulsions dans le MIR sont obtenues par la DFG des impulsions dans le NIR en sortie de l'OPA de haute énergie, brièvement mentionné plus haut. Les spécifications techniques de la source sont détaillées dans l'article 3 (chapitre 7). Le choix de la longueur d'onde dans le MIR a été dicté par la nécessité de travailler loin de la bande interdite du VO_2 , à 0,68 eV \approx 1,815 μm (voir la section 2.5.3.2 pour plus de détails).

De plus, le choix des cristaux de DFG a été adapté en fonction des longueurs d'onde de sortie désirées : un cristal de séléniure de gallium (GaSe) pour des longueurs d'onde de 5 μm à 12 μm et un cristal de LGSe (LiGaSe_2) pour les longueurs d'onde de 3 μm à 4 μm [53].

2.4 Effets non linéaires de 3^e ordre

Contrairement aux effets d'ordre 2 qui sont limités aux matériaux non centrosymétriques, les effets d'ordre 3 ne présentent pas de contrainte à cet égard. Ainsi, on peut observer ces effets aussi bien dans le verre que dans divers types de cristaux non linéaires, par exemple. La polarisation non linéaire d'ordre 3 est donnée par l'équation (2.22). Parmi les effets non linéaires d'ordre 3, on retrouve notamment la génération de troisième harmonique (THG, de l'anglais *third-harmonic generation*), le mélange à quatre ondes (FWM, de l'anglais *four-wave mixing*) et l'effet Kerr, qui donne lieu à l'automodulation de phase (SPM, de l'anglais *self-phase modulation*), à l'autofocalisation et à la modulation de phase croisée (XPM, de l'anglais *cross-phase modulation*).

La THG s'apparente fortement à la SHG et permet de tripler la fréquence fondamentale ω d'une onde, produisant ainsi une onde à 3ω . De la même façon, le mélange à quatre ondes est le pendant d'ordre 3 du mélange à trois ondes : la superposition de trois fréquences, ω_1 , ω_2 et ω_3 , dans un milieu non linéaire génère une nouvelle fréquence ω_4 lorsque les conditions d'accord de phase sont remplies.

Dans la sous-section suivante, nous aborderons en détail l'effet Kerr et l'automodulation de phase qui en découle, puisqu'il s'agit du principal effet non linéaire d'ordre 3 exploité dans le cadre de cette thèse.

2.4.1 Effet Kerr et automodulation de phase (SPM)

L'effet Kerr stipule que l'indice de réfraction d'un milieu non linéaire varie proportionnellement en fonction de l'intensité $I(t)$ des impulsions laser qui s'y propagent. La réponse optique du milieu dépend donc de l'intensité du champ électromagnétique incident. L'indice $n(t)$ est alors donné par l'équation (2.37).

$$n(t) = n_0 + n_2 I(t) \quad (2.37)$$

n_0 est l'indice de réfraction linéaire (habituel) et n_2 est l'indice de réfraction non linéaire, caractéristique du milieu. Cette variation de l'indice de réfraction dans le temps a pour conséquence de faire varier la vitesse de propagation des différentes composantes en fréquence de l'impulsion. En d'autres termes, cela entraîne une modulation de la phase de l'impulsion à mesure qu'elle se propage dans le milieu non linéaire, d'où l'automodulation de phase (SPM) qui découle de l'effet Kerr.

Pour mieux comprendre la SPM, reprenons le concept de fréquence instantanée $\omega_i(t)$ de l'impulsion, défini plus tôt dans ce chapitre à l'équation (2.16) : $\omega_i(t) = \omega_0 + \frac{\partial\phi}{\partial t}$. ω_0 est la fréquence de l'onde porteuse et la dérivée temporelle de la phase ϕ est parfois exprimée comme la variation de la fréquence $\delta\omega(t)$. À titre de rappel, lorsque cette fréquence instantanée varie linéairement avec le temps, l'impulsion est dite *chirpée*. Lorsque le champ électrique est suffisamment intense, l'effet Kerr nous permet de définir la phase non linéaire ϕ_{NL} de l'impulsion, à l'équation (2.38).

$$\phi_{NL}(t) = -\frac{n_2\omega_0 LI(t)}{c} \quad (2.38)$$

Celle-ci dépend de l'indice de réfraction non linéaire n_2 , de la fréquence de l'onde porteuse ω_0 , de la longueur du milieu non linéaire L et, bien entendu, de l'intensité de la lumière $I(t)$. On peut reprendre l'équation (2.16) en remplaçant ϕ par ϕ_{NL} ; on obtient alors la nouvelle équation (2.39) pour la fréquence instantanée [45].

$$\begin{aligned} \omega_i(t) &= \omega_0 + \frac{\partial\phi_{NL}(t)}{\partial t} \\ &= \omega_0 + \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{n_2 I(t) \omega_0 L}{c} \right) \\ &= \omega_0 - \frac{n_2 \omega_0 L}{c} \frac{\partial I(t)}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Ainsi, non seulement la phase varie, mais de nouvelles fréquences sont également générées dans le temps. Afin de mieux illustrer le phénomène de la SPM, prenons l'exemple d'une impulsion laser intense typique au profil temporel sech^2 . Son intensité est exprimée à l'équation (2.40), où I_0 est son intensité maximale et τ_0 , sa largeur.

$$I(t) = I_0 \text{sech}^2 \left(\frac{t}{\tau_0} \right) \quad (2.40)$$

En insérant l'expression de $I(t)$ dans l'équation (2.39), on obtient l'expression suivante pour la fréquence instantanée.

$$\omega_i(t) = \omega_0 + \frac{2n_2\omega_0 LI_0}{c\tau_0} \text{sech}^2 \left(\frac{t}{\tau_0} \right) \tanh \left(\frac{t}{\tau_0} \right) \quad (2.41)$$

Les courbes de l'intensité $I(t)$ et de la fréquence instantanée $\omega_i(t)$ sont tracées à la Figure 2.7 (a). La symétrie du profil d'intensité de l'impulsion (graphique supérieur) entraîne la génération de nouvelles fréquences de manière symétrique de part et d'autre de la fréquence centrale ($\omega_0 \pm \delta\omega(t)$) de l'impulsion qui se propage. Ainsi, le graphique au bas de la Figure 2.7 (a) montre qu'une nouvelle fréquence instantanée est générée à chaque instant t . Par conséquent, la SPM entraîne un élargissement spectral symétrique de l'impulsion, expliquant la forme caractéristique des spectres de SPM, présentés dans la Figure 2.7 (b).

Au départ, les fréquences centrales prédominent dans le processus puis, à mesure que l'impulsion se propage et que le spectre s'élargit, les nouvelles fréquences commencent à leur tour à générer d'autres fréquences, modifiant ainsi l'allure du spectre. Certains effets additionnels peuvent entrer en jeu et modifier également la forme du spectre. L'autoredressement ou auto-raïdissement (*self-steepening*, en anglais), par exemple, survient lorsque la queue de l'impulsion laser dans le temps a une pente de plus en plus abrupte par rapport à la tête de l'impulsion. Comme les fréquences élevées sont généralement engendrées par la queue de l'impulsion (dispersion normale, où le rouge voyage plus vite que le bleu), cela a pour effet d'élargir le spectre plus fortement vers le bleu, le rendant asymétrique.

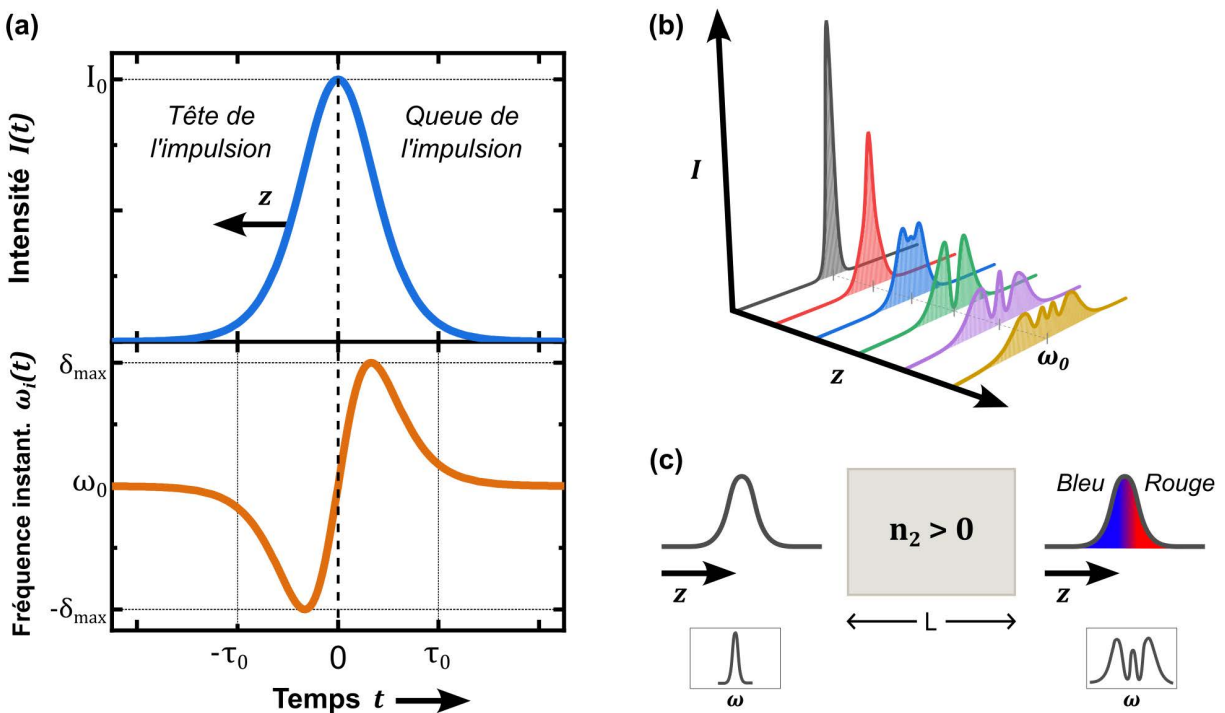


Figure 2.7 Représentation visuelle de l'automodulation de phase (SPM)

(a) Profil d'intensité $I(t)$ d'une impulsion sech^2 (graphique supérieur) et courbe de la fréquence instantanée $\omega_i(t)$ associée à l'automodulation de phase (graphique inférieur) en fonction du temps, (b) spectres

symétriques typiques d'une impulsion élargie par automodulation de phase en fonction de la distance de propagation et (c) représentation schématique de la SPM dans l'espace, lors de la propagation d'une impulsion à travers un milieu de longueur L et d'indice de réfraction non linéaire n_2 .

La Figure 2.7 (c) illustre schématiquement la propagation d'une impulsion à travers un milieu de longueur L et d'indice non linéaire n_2 engendrant de la SPM. Tout au long de cette section, nous avons considéré $n_2 > 0$, ce qui est le cas pour la plupart des matériaux. Au-delà de la dispersion initiale que pourrait présenter l'impulsion, les nouvelles fréquences générées auront toutes un certain déphasage, étant générées à des instants différents. Les fréquences plus basses apparaissent en tête de l'impulsion, tandis que les fréquences plus élevées sont générées en queue de l'impulsion. Ceci engendre un étirement temporel de l'impulsion, avec un décalage de la tête vers le rouge et de la queue vers le bleu, s'apparentant ainsi à une dispersion positive.

Cependant, étant donné que le spectre de l'impulsion est désormais élargi, l'impulsion après propagation peut en réalité atteindre une durée plus courte (selon la limite de Fourier) que l'impulsion initiale. Il s'agit là de la compression non linéaire d'impulsions ! Cette technique est notamment exploitée pour la compression d'impulsions dans les fibres à cœur creux.

2.4.1.1 Compression non linéaire d'impulsions dans les fibres à cœur creux

L'élargissement spectral par propagation dans les fibres à cœur creux est une technique bien établie pour générer des impulsions laser de quelques cycles optiques [15]. Cette méthode repose sur le phénomène non linéaire d'automodulation de phase exposé ci-dessus. Ces fibres de verre comportent un cœur creux rempli de gaz, constituant le milieu de propagation non linéaire où l'élargissement spectral se produit. Contrairement aux fibres optiques conventionnelles qui reposent sur le principe de réflexion totale interne, ces fibres agissent comme des guides d'onde par réflexion de Fresnel, car l'indice de réfraction du cœur (gaz) est inférieur à celui de la gaine (verre).

L'élargissement spectral est directement relié aux nouvelles fréquences générées par la SPM selon l'expression (2.39) et dépend donc des paramètres suivants : l'indice non linéaire n_2 du gaz, la longueur de la fibre (distance de propagation) L et l'intensité $I(t)$ de l'impulsion. Examinons chacun de ces paramètres.

Tout d'abord, l'indice non linéaire n_2 varie linéairement en fonction de la pression du gaz [62] et est également lié au potentiel d'ionisation. Plus le potentiel d'ionisation d'un gaz est faible, plus n_2 sera élevé [63]. C'est pourquoi les gaz nobles tels que l'argon, le krypton et le xénon sont

généralement privilégiés, car ils présentent des potentiels d'ionisation relativement bas. Les potentiels d'ionisation de quelques gaz sont répertoriés dans le Tableau 5.1 de l'article 1 (chapitre 5).

Concernant la longueur de la fibre, en principe, une plus grande longueur est préférable. Toutefois, un petit diamètre de cœur associé à une fibre excessivement longue mène à une chute de la transmission à travers celle-ci. Il est donc crucial de veiller à maintenir un cœur de dimension suffisante par rapport à la longueur de propagation [64]. De plus, pour un couplage optimal dans la fibre, le diamètre de la tache focale du faisceau (à $1/e^2$) à l'entrée de la fibre devrait toujours se situer entre 65% et 70% du diamètre du cœur [64, 65].

Enfin, des impulsions laser plus énergétiques entraînent un élargissement spectral plus significatif. Lorsque l'on doit travailler avec des impulsions de faible énergie, l'utilisation de gaz présentant un indice non linéaire supérieur permet de compenser la faible énergie des impulsions. L'article 1 (chapitre 5) de cette thèse présente les résultats obtenus pour la compression d'impulsions dans des fibres à cœur creux à l'aide de gaz moléculaires pour des impulsions peu énergétiques, offrant une alternative aux gaz nobles conventionnels. Les gaz moléculaires présentent des potentiels d'ionisation plus bas, d'où leurs indices non linéaires plus élevés. L'augmentation de la pression du gaz dans les fibres à cœur creux favorise également l'élargissement spectral, puisque l'indice de réfraction non linéaire dépend directement de la pression [62].

Pour minimiser la durée de l'impulsion, une étape de « post-compression » est généralement nécessaire. Pour ce faire, différentes méthodes, abordées dans la première section du chapitre 2, sont employées pour compenser la dispersion induite. À 800 nm, par exemple, les miroirs *chirpés*, optimisés pour des gammes spectrales spécifiques, permettent d'ajouter des multiples d'une dispersion fixe selon le nombre de réflexions. La dispersion peut ensuite être ajustée plus finement à l'aide de diverses épaisseurs de matériaux dispersifs. En présence d'auto-redressement (*self-steepening*), la dispersion acquiert un ordre 3, rendant sa compensation plus complexe. Certains miroirs *chirpés* sont cependant conçus pour compenser la TOD et permettre d'atteindre la limite de Fourier. Les paires de prismes sont aussi utilisées pour la compensation de la dispersion.

2.5 Génération d'harmoniques d'ordres élevés (GHOE)

Jusqu'à présent dans ce chapitre, nous avons abordé uniquement les effets non linéaires dits perturbatifs, avec la SHG par exemple. Ces harmoniques perturbatifs proviennent de l'absorption

multiphotonique d'un faisceau laser fondamental. Il existe cependant tout un autre monde, non moins important, d'effets non linéaires non perturbatifs. Par opposition, les harmoniques non perturbatifs proviennent plutôt de la photoexcitation par effet tunnel d'électrons dans le milieu non linéaire en présence d'un champ laser très intense. Par convention, c'est ce processus qu'on nomme la génération d'harmoniques d'ordres élevés (GHOE). Dans les deux cas, il s'agit de processus non linéaires lors desquels un champ laser interagit avec une cible non linéaire pour générer des radiations correspondant à des multiples de la fréquence fondamentale du laser, les harmoniques. Bien que l'ordre des harmoniques observés donne un indice sur la nature de l'effet non linéaire, il n'est pas toujours évident de différencier les harmoniques d'ordres élevés (non perturbatifs) des harmoniques perturbatifs. En effet, des harmoniques perturbatifs ont, par exemple, été générés jusqu'au 7^e ordre par excitation multiphotonique dans un échantillon polycristallin épais de ZnSe par Chin *et al.* à partir d'un faisceau laser fondamental centré dans le MIR (3,9 μm) [66]. De la même manière, Han *et al.* ont généré des harmoniques perturbatifs d'ordre 11 d'un faisceau fondamental à 800 nm en exploitant la susceptibilité d'ordre 11 d'un échantillon de saphir monocristallin [67]. Comment alors différencier un harmonique perturbatif d'un harmonique non perturbatif ?

2.5.1 Paramètre de Keldysh

En physique des champs forts (*strong-field physics*), le paramètre de Keldysh γ permet de répondre à cette question [68]. Ce paramètre, proposé par le chercheur du même nom il y a plus de 50 ans, est le plus largement utilisé pour déterminer le régime dominant en cas d'excitation d'un électron par un champ laser dans un milieu donné. Il est souvent défini comme le temps pour atteindre l'excitation par effet tunnel par rapport à la fréquence du champ laser.

En pratique, l'équation (2.42) présente l'expression du paramètre de Keldysh dans le cas d'un gaz.

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} = \omega \frac{\sqrt{2m_e I_p}}{eE_0} \quad (2.42)$$

I_p est le potentiel d'ionisation du gaz et U_p correspond à l'énergie pondéromotrice qui peut être acquise par les électrons dans le champ laser. Elle est donnée par l'équation (2.43).

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega^2} \propto I \lambda^2 \quad (2.43)$$

Ici, e est la charge élémentaire, E_0 est l'amplitude du champ électrique du laser, ω est la fréquence de ce champ laser et m_e est la masse d'un électron. Pour faciliter son interprétation, U_p est souvent exprimée comme étant proportionnelle à l'intensité I et au carré de la longueur d'onde λ du champ laser.

Une expression analogue du paramètre de Keldysh, l'équation (2.44), existe pour les solides semi-conducteurs ou isolants, où la largeur de bande interdite E_g (*bandgap*) entre en jeu plutôt que le potentiel d'ionisation I_p [68, 69].

$$\gamma = \omega \frac{\sqrt{m^* E_g}}{e E_0} \quad (2.44)$$

m^* correspond à la masse réduite d'une paire électron-trou ($1/m^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, où m_e^* est la masse effective d'un électron et m_h^* , celle d'un trou).

À partir du paramètre de Keldysh, on peut identifier deux principaux régimes de photoexcitation. Il est important de noter que le terme général *photoexcitation* est employé ici pour englober l'excitation d'électrons autant dans les solides que dans les gaz plutôt qu'*ionisation* ou *photoionisation*, qui s'applique plus souvent aux gaz. En effet, la photoionisation fait référence au processus au cours duquel un électron est éjecté complètement d'un atome ou d'une molécule, entraînant la formation d'un ion positif. La photoexcitation quant à elle comprend tous les processus au cours desquels un électron passe d'un état d'énergie inférieure à un état d'énergie supérieure, après le transfert d'énergie d'un photon incident.

1. **Lorsque $\gamma \gg 1$** , l'excitation multiphotonique domine. C'est le cas quand l'intensité du champ électrique incident E_0 est petite ou la fréquence ω est élevée (longueur d'onde λ courte, photons énergétiques). Dans ce régime, la probabilité d'absorption simultanée de plusieurs photons domine et le phénomène peut être expliqué sans nécessairement considérer la nature ondulatoire de la matière. Les quantas d'énergie des photons $\hbar\omega$ vont simplement s'additionner pour permettre l'excitation d'un électron, comme l'illustre la Figure 2.8 (a). C'est dans ce régime qu'ont lieu les effets non linéaires perturbatifs tels que la SHG et la DFG présentées à la section précédente. Il est intéressant de noter que l'intensité des harmoniques perturbatifs est proportionnelle à I^q où I est l'intensité du champ et q est le nombre minimal de photons impliqués dans le processus (ou l'ordre de l'harmonique) [70].
2. **Lorsque $\gamma \ll 1$** , c'est plutôt la photoexcitation par effet tunnel qui domine. C'est le cas en présence d'un champ électrique E_0 élevé ou quand la fréquence ω est basse (longueur d'onde

λ longue). Même s'il ne possède pas suffisamment d'énergie pour traverser la barrière de potentiel du système selon la physique classique, il existe tout de même une probabilité que l'électron soit photoexcité jusqu'à traverser la barrière. Plus le champ électrique est intense, plus cette probabilité est élevée. L'abaissement de la barrière de potentiel est représenté schématiquement dans la Figure 2.8 (b).

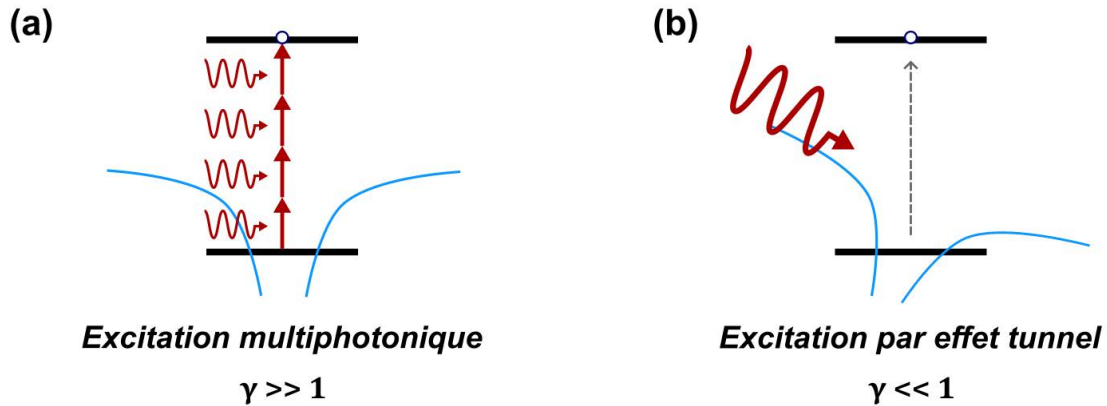


Figure 2.8 Schéma des régimes d'excitation multiphotonique et par effet tunnel

Le potentiel est représenté en bleu et les lignes pleines noires correspondent à des niveaux d'énergie. (a) Lorsque $\gamma \gg 1$, l'excitation multiphotonique domine et les énergies $\hbar\omega$ de plusieurs photons (ici, 4 photons) s'additionnent pour exciter un électron. (b) Lorsque $\gamma \ll 1$, la photoexcitation par effet tunnel domine. La barrière de potentiel est abaissée pour permettre à l'électron de traverser la barrière avec une énergie moindre, celle d'un seul photon.

La génération d'harmoniques d'ordres élevés se produit donc dans le régime de photoexcitation par effet tunnel, le régime non perturbatif.

Jusqu'à présent, la GHOE a été observée dans une variété de milieux, tout d'abord dans les gaz [71, 72] et les plasmas [73, 74], puis dans les solides, autant les diélectriques [75], que les semi-conducteurs [8, 9, 76] et les métaux [77]. La GHOE a ouvert la voie à de multiples applications, tant pour le développement de nouvelles sources laser secondaires que pour l'étude fondamentale des propriétés de la matière. Plus particulièrement, nous verrons dans cette thèse que la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés représente une avenue intéressante pour mieux comprendre les propriétés du VO_2 . Mais avant tout, afin de mieux comprendre le potentiel de la GHOE, nous examinerons l'origine des harmoniques d'ordres élevés à l'échelle électronique ainsi que les conditions macroscopiques requises pour observer ce phénomène.

La GHOE dans les gaz est bien comprise depuis de nombreuses années et s'explique relativement bien à l'aide de concepts de physique classique, accompagnés d'une dose de quantique, sans nécessiter le recours à des équations complexes. En revanche, la GHOE dans les solides est plus délicate à interpréter, car des interactions supplémentaires doivent être prises

en compte pour expliquer l'origine du phénomène. Malgré ses subtilités, elle partage néanmoins plusieurs similitudes avec son homologue dans les gaz. C'est pour cette raison qu'une explication conceptuelle de la GHOE dans les gaz est abordée dans la section 2.5.2. Bien qu'elle ne soit pas directement appliquée dans le cadre de cette thèse, elle sert d'introduction à la GHOE dans les solides.

2.5.2 GHOE dans les gaz

Lorsque l'on illumine un gaz avec un champ laser suffisamment intense pour atteindre le régime non perturbatif, le mouvement cohérent des électrons induit par la lumière produit des harmoniques de la fréquence laser fondamentale jusqu'à des ordres très élevés.

La GHOE dans les gaz est souvent décrite à l'aide du modèle théorique semi-classique développé par Corkum en 1993 et connu sous le nom de modèle en trois étapes (*Three-step model*) [78]. Comme le nom du modèle l'indique, le processus est divisé en trois étapes, présentées ci-dessous et illustrées à la Figure 2.9. On considère un atome seul du gaz, complètement indépendant des autres atomes, pendant un cycle optique du champ laser incident.

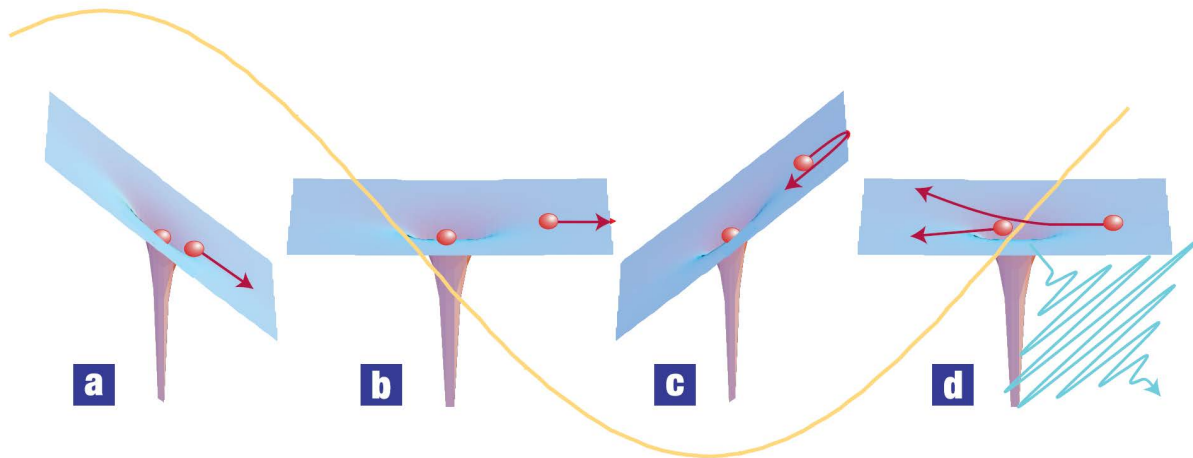


Figure 2.9 Schéma du modèle en trois étapes pour la GHOE dans les gaz

Représentation d'un électron (sphère rouge) dans le puits de potentiel de l'atome d'un gaz soumis au champ électrique d'un laser (oscillation jaune de période T_0) suffisamment intense pour la GHOE. Les trois étapes du modèle semi-classique du processus de GHOE sont les suivantes : (a) ionisation d'un électron par effet tunnel, accélération de l'électron (b) qui s'éloigne de son ion-parent jusqu'au sommet de l'oscillation du champ puis (c) revient en accélérant vers l'ion-parent lorsque le champ change de signe et (d) recombinaison radiative de l'électron et émission d'un photon (oscillation bleue) (Figure 2. *Creating an attosecond pulse* tirée de [79] reproduite avec la permission de *Springer Nature*).

1. **L'ionisation d'un électron par effet tunnel** : En présence d'un champ laser suffisamment fort, un électron de l'atome peut être ionisé par effet tunnel. À l'état fondamental, l'électron est

dans un potentiel Coulombien proportionnel à la charge effective du noyau. Afin de s'échapper de ce puits de potentiel, plusieurs possibilités existent. Si l'énergie fournie par le champ électrique du laser est relativement faible, l'ionisation multiphotonique domine, comme nous l'avons vu avec le paramètre de Keldysh ($\gamma \gg 1$). Dans ce cas, l'énergie de plusieurs photons combinés est transférée à l'électron, qui s'échappe du puits de potentiel. Pour un champ électrique plus intense ($\gamma \ll 1$), la barrière de potentiel peut être abaissée pour permettre l'ionisation par effet tunnel, comme l'illustre la Figure 2.9 (a). Ce processus purement quantique se produit lorsqu'une particule traverse une barrière de potentiel sans disposer en apparence de l'énergie suffisante pour la franchir. Si l'on considère l'électron comme un paquet d'onde, sa fonction d'onde indique une probabilité non-nulle de le retrouver à l'extérieur du puits de potentiel. Cette étape est la seule composante quantique du modèle en trois étapes. Pour demeurer dans le régime d'ionisation par effet tunnel, l'intensité du champ électrique doit typiquement être de l'ordre de 10^{14} à 10^{15} W/cm² pour les gaz nobles [80]. L'électron passe alors d'un état lié vers un continuum (le vide).

2. **L'accélération de l'électron** : Le champ du laser accélère alors cet électron dans le continuum et l'éloigne de l'ion-parent, comme le montre la Figure 2.9 (b). L'électron accéléré parcourt une certaine distance, jusqu'à ce que le sommet d'une oscillation du champ laser soit atteint. Au moment où le champ du laser change de signe, l'électron change également de direction et revient en accélérant vers son noyau parent, l'atome (Figure 2.9 (c)).
3. **La recombinaison radiative de l'électron** : L'électron arrive avec une grande énergie cinétique et entre en collision avec son ion-parent. Cette recombinaison entraîne l'émission d'un photon, tel qu'illustré dans la Figure 2.9 (d). L'énergie de ce photon est déterminée par l'énergie cinétique de l'électron combinée au potentiel d'ionisation du gaz. L'énergie maximale E_{max} ($E_{max} = \hbar\omega_{max}$) qui peut être atteinte par les photons, appelée énergie de coupure (*cut-off*), est donnée par l'équation (2.45).

$$E_{max} = I_p + 3,17U_p ; U_p \propto I\lambda^2 \quad (2.45)$$

I_p est le potentiel d'ionisation du gaz et U_p est l'énergie pondéromotrice, déjà définie à l'équation (2.43). Aucun harmonique ne peut donc être généré au-delà de cette énergie de coupure.

Le processus décrit par le modèle en trois étapes se répète à chaque demi-cycle du champ laser ($T_0/2$), puisque l'ionisation par effet tunnel se produit à chaque pic de l'oscillation du champ électrique. Par conséquent, dans le domaine temporel, un train d'impulsions périodiques est

généralisé à chaque $T_0/2$. La transformée de Fourier d'un train d'impulsions périodiques correspond à un peigne de fréquences, des pics de fréquences également espacés. C'est ce qui explique que l'on observe un spectre d'harmoniques de la fréquence laser fondamentale. L'absence d'harmonique d'ordre pair résulte des propriétés de symétrie des gaz (milieu centrosymétrique), comme dans le cas des effets non linéaires perturbatifs décrits plus tôt. Quant à l'énergie de coupure, l'équation (2.45) implique qu'elle est directement proportionnelle à l'intensité (le carré du champ) et au carré de la longueur d'onde du laser [81, 82]. Plus l'intensité est élevée, plus les fréquences des harmoniques générés seront élevées. L'augmentation de la longueur d'onde fondamentale et le choix d'un gaz présentant un potentiel d'ionisation plus élevé influent également sur les fréquences maximales générées. La recherche de la combinaison optimale de paramètres est cruciale afin d'obtenir le spectre d'harmoniques désiré.

La génération d'harmoniques d'ordres élevés a été observée expérimentalement pour la première fois dans les années 1980 par McPherson *et al.* [71], suivis de très près par Ferray *et al.* [72]. Ferray et son groupe sont parvenus à générer des harmoniques dans des gaz rares à partir des impulsions laser Nd:YAG (1064 nm) d'une intensité de 10^{13} W/cm². L'harmonique d'ordre le plus élevé a été obtenu dans l'argon à 32,2 nm (33^e harmonique), dans la gamme spectrale des ultraviolets extrêmes (XUV, de l'anglais *extreme ultraviolet*). Quant à McPherson et son équipe, ils ont utilisé un laser ultraviolet (248 nm) focalisé dans des gaz rares avec une intensité de 10^{15} à 10^{16} W/cm². Ils ont observé le 17^e harmonique dans le néon à 14,6 nm.

De nos jours, des photons d'énergie atteignant les keV peuvent être produits par GHOE dans l'hélium, qui a un potentiel d'ionisation élevé ($I_p = 25$ eV), avec un laser très intense délivrant des impulsions de quelques femtosecondes dans le proche infrarouge [83].

La GHOE a rendu possible le développement de sources d'impulsions de l'ordre des attosecondes (1 as = 10^{-18} s) dans la plage du rayonnement ultraviolet extrême (XUV) [84-86]. Pour souligner l'importance de leurs travaux expérimentaux, le prix Nobel de physique de 2023 a d'ailleurs été décerné à trois précurseurs dans le domaine de la GHOE et de la science attoseconde. La spectroscopie d'harmoniques, qui tire parti des harmoniques eux-mêmes pour sonder les atomes et les molécules, a permis d'énormes avancées pour mieux comprendre la structure de la matière, notamment avec l'imagerie d'orbitales moléculaires [5] ou la mesure de dynamiques moléculaires en temps réel [6, 7].

Plus récemment, les travaux de recherche se sont étendus à l'étude de la GHOE dans les solides. Nous verrons dans la section suivante les parallèles pouvant être établis avec la GHOE dans les gaz.

2.5.3 GHOE dans les solides

En 2011, l'équipe de Ghimire *et al.* a réalisé la première mesure d'harmoniques d'ordres élevés (non perturbatifs) dans un solide avec des échantillons épais de ZnO, un matériau semi-conducteur ($E_g = 3,2$ eV) [8]. À partir d'impulsions laser centrées à $3,25$ μm , avec une intensité d'environ 5×10^{12} W/cm^2 , un spectre des harmoniques de cette longueur d'onde fondamentale a été mesuré jusqu'à l'harmonique d'ordre 25. Le processus de GHOE dans des structures cristallines périodiques, les solides, avait déjà été prédit théoriquement depuis plusieurs années, principalement avec des modèles quantiques et semi-classiques reposant sur les équations de Bloch des semi-conducteurs (SBE, de l'anglais *semiconductor Bloch equations*) et la théorie de Floquet-Bloch [87-90].

Depuis, la génération d'harmoniques d'ordres élevés a été observée dans une grande variété de solides : les semi-conducteurs, avec le GaSe [9, 91], le MgO [10], le ZnO [92], les matériaux diélectriques, tels que des couches minces de SiO_2 [93] et le quartz [94], ainsi que les matériaux bidimensionnels, comme le graphène [95, 96] et les dichalcogénures de métaux de transition [97, 98].

Ces dernières années, des tendances ont émergé pour l'étude théorique de la GHOE dans des matériaux aux propriétés complexes comme les isolants topologiques [99, 100] et les matériaux fortement corrélés [101-103]. La GHOE a d'ailleurs été mesurée expérimentalement en 2021 dans des isolants topologiques tridimensionnels, dont le tellure de bismuth [104, 105]. L'article du chapitre 8 de cette thèse présente à notre connaissance l'une des premières observations expérimentales de GHOE dans un matériau fortement corrélé, le VO_2 . Nous verrons plus en profondeur au chapitre 4 les caractéristiques particulières de ce type de matériau, après une présentation des concepts importants pour la GHOE dans les solides dans les sections qui suivent.

Les mécanismes à l'origine de la GHOE dans les solides présentent des différences fondamentales comparativement à la GHOE dans les gaz. En effet, la densité élevée et la structure cristalline périodique, caractéristiques des solides, font qu'il n'est plus possible de considérer un atome seul, comme dans le cas des gaz. Chaque électron du solide ressent l'effet du potentiel des autres atomes distribués périodiquement dans le solide.

2.5.3.1 Structure de bandes et oscillations de Bloch

Avant d'entrer dans le vif du sujet de la GHOE, il est utile de revisiter quelques concepts fondamentaux liés aux solides cristallins et à leur structure électronique puisqu'ils sont directement reliés aux mécanismes de la génération d'harmoniques. Ces notions de physique du solide serviront également au chapitre 4, consacré à l'étude du VO₂.

Tout d'abord, un solide cristallin est caractérisé par une unité de base, la maille élémentaire, qui se répète dans l'espace. La maille représente la plus petite structure du solide qui, lorsqu'elle est reproduite dans les trois dimensions de l'espace, constitue le réseau cristallin ou réseau de Bravais. Une distribution périodique très régulière d'atomes compose donc ce réseau. Ainsi, pour un électron de l'un de ces atomes, plutôt que de considérer uniquement l'effet du potentiel de son atome, on prend en compte l'effet cumulatif de l'ensemble des atomes voisins, autrement dit, le potentiel $U(\mathbf{r})$ du réseau. Ce potentiel doit nécessairement respecter une condition de périodicité dans l'espace, exprimée à l'équation (2.46), où \mathbf{R} peut être n'importe quel vecteur du réseau de Bravais [106, 107].

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.46)$$

On peut maintenant déterminer le comportement des électrons dans le réseau cristallin et mieux comprendre leur mouvement. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir recours à la mécanique quantique en trouvant la solution de l'équation de Schrödinger pour les états permis d'un électron dans un potentiel périodique. Le théorème de Bloch de l'équation (2.47) donne la forme générale de la solution, la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pour des électrons dans le potentiel décrit ci-dessus.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.47)$$

Ici, \mathbf{k} représente le vecteur d'onde de l'électron. Les états propres d'un électron dans un potentiel périodique, comme celui d'un réseau cristallin, correspondent donc au produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ et d'une amplitude $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ variant périodiquement dans l'espace, comme l'exprime l'équation (2.48). La périodicité de la fonction d'amplitude est identique à celle du réseau.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.48)$$

Les électrons se déplacent donc dans un réseau périodique à l'image d'ondes planes d'amplitude modulée spatialement. Cela explique notamment le fait que les électrons puissent se déplacer

dans un solide en parcourant des distances plus longues que la distance interatomique sans nécessairement être diffractés.

Afin de déterminer les niveaux d'énergie permis pour un électron dans ce potentiel $U(\mathbf{r})$, il est utile de passer à l'espace réciproque (E, \mathbf{k}) des vecteurs d'onde \mathbf{k} et de l'énergie E , qui correspond à la transformée de Fourier de l'espace réel (x, y, z) et du temps.

Dans le cas d'un atome libre, les niveaux d'énergie permis sont discrets, tandis que les multiples niveaux d'énergie permis des atomes voisins se combinent pour former des bandes continues dans un solide (densité d'atomes très élevée). Ces bandes d'énergie présentent une symétrie dans l'espace réciproque, une propriété qui découle directement de la périodicité du potentiel dans l'espace réel et qui est exprimée par l'équation (2.49) dans laquelle \mathbf{G} représente un vecteur de translation quelconque dans l'espace réciproque [106, 107].

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (2.49)$$

Les diagrammes de bandes, comme ceux de la Figure 2.10, permettent une représentation schématique simplifiée des niveaux d'énergie d'un solide. La bande de valence (BV), à plus basse énergie, est séparée de la bande de conduction (BC) par un intervalle où aucun état n'est permis. Il s'agit de la bande interdite (*bandgap*), qui correspond à la différence entre le plus haut point de la BV et le plus bas point de la BC. À une température de 0 K, tous les électrons sont dans la BV et la BC est vide. Lorsque l'on excite un électron en lui fournissant suffisamment d'énergie, par exemple avec une impulsion laser, il peut passer de la BV à la BC en laissant un trou dans la BV, formant alors une paire électron-trou.

Les solides sont généralement divisés en trois catégories, selon l'arrangement de leurs bandes d'énergie : les isolants, les semi-conducteurs et les métaux. Les diagrammes de bandes de la Figure 2.10 mettent en évidence les différences entre les trois types de solides. Dans le cas d'un isolant, la bande interdite qui sépare la BV de la BC est très large. Il faut donc fournir une très grande quantité d'énergie pour exciter des électrons vers la BC. La bande interdite d'un semi-conducteur est moins large, généralement de l'ordre d'un demi à quelques électronvolts, facilitant l'excitation d'électrons vers la BC. Enfin, la BV et la BC d'un métal se chevauchent ; il n'y a donc pas de bande interdite. Cela fait en sorte qu'une partie des électrons de la BV peuvent se déplacer librement dans le matériau en plus de ceux de la BC. L'énergie des photons nécessaire pour photoexciter un matériau solide dépend donc principalement de sa largeur de bande interdite et de sa structure de bandes.

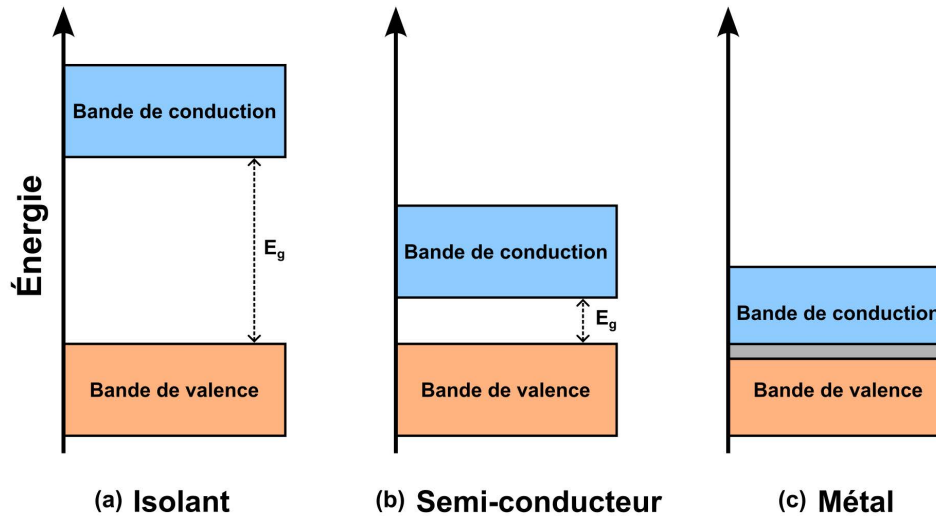


Figure 2.10 Diagrammes de bandes d'énergie pour les solides

Les diagrammes de bandes d'énergie sont une représentation simplifiée de la structure électronique des solides. L'axe vertical correspond à l'énergie et les bandes de valence et de conduction sont respectivement illustrées en orange et en bleu pour (a) un isolant, (b) un semi-conducteur et (c) un métal.

Il est important de noter que la théorie des bandes d'énergie approxime que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres ; elle ne considère donc pas les interactions entre eux. Certaines propriétés comme le magnétisme, la supraconductivité et les isolants de Mott ne peuvent être expliqués qu'en tenant compte du mouvement corrélé des électrons. Les isolants de Mott seront abordés plus en détail dans le chapitre 4, en lien avec le VO_2 . Ce modèle demeure néanmoins très utile pour la compréhension conceptuelle de nombreux phénomènes dans les solides.

En pratique, les structures de bandes des solides en trois dimensions sont très complexes. Une façon de les représenter consiste à considérer la zone de Brillouin, soit l'équivalent de la maille élémentaire du réseau de Bravais, dans l'espace réciproque. La première zone de Brillouin, délimitée par tous les points les plus proches d'un même point (l'origine $\mathbf{k} = (0,0,0)$) du réseau réciproque, est suffisante pour décrire l'ensemble des états d'énergie permis de l'électron. La forme géométrique de la zone de Brillouin est généralement beaucoup plus complexe que celle de la maille élémentaire. Pour faciliter sa visualisation, on identifie certains points de symétrie élevée spécifiques qui sont représentés par des lettres. Par exemple, pour un solide cristallin de structure cubique à face centrée de type diamant, comme le silicium ou le germanium, la zone de Brillouin a une forme d'octaèdre tronqué et les points suivants sont généralement utilisés : X, pour le centre d'une face carrée, L, pour le centre d'une face hexagonale, K, pour le centre d'une arête entre deux faces hexagonales et W, pour un sommet. Par convention, la lettre Γ représente

toujours le centre de la zone de Brillouin, où $k = (0,0,0)$. La zone de Brillouin du silicium est présentée comme exemple dans la Figure 2.11 (a) [106, 107].

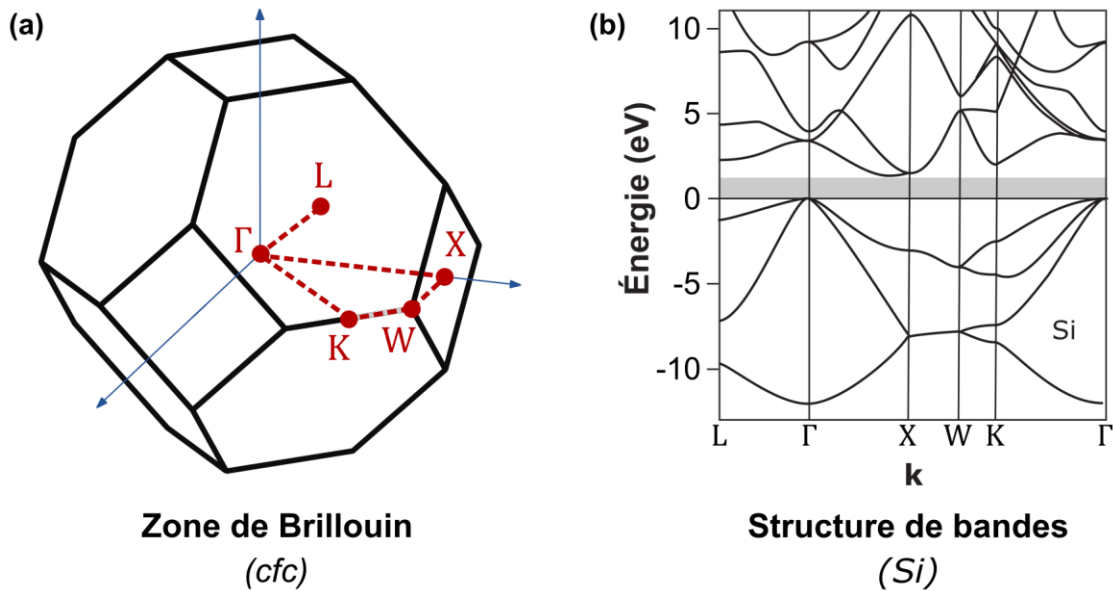


Figure 2.11 Structure de bandes du silicium

(a) Zone de Brillouin d'un solide de structure cristalline cubique à face centrée (cfc) de type diamant, comme le silicium, avec les points de symétrie élevée Γ , X, L, K et W. (b) Exemple de structure de bandes du silicium, un semi-conducteur classique. Les bandes sont représentées dans différentes directions de l'espace réciproque, respectivement de gauche à droite : L - Γ , Γ - X, X - W, W - K et K - Γ . Ces directions sont tracées en pointillé rouge sur la zone de Brillouin. La bande interdite absolue est colorée en gris (La Figure 2.11 (b) est tirée de [106], Figure 6.13 *Electronic energy bands for Si and GaAs*, reproduite et traduite avec la permission de John Wiley and Sons. La structure de bandes est tirée de [108]).

Quant à la Figure 2.11 (b), elle montre la structure de bandes du silicium, avec les différentes bandes d'énergie accessibles pour un électron en fonction de son vecteur k . Les bandes permises sont tracées selon différentes directions de l'espace réciproque, en pointillé rouge sur le schéma de la zone de Brillouin de la Figure 2.11 (a). La bande grise est qualifiée de bande interdite *absolue*, car elle n'est accessible pour aucun k . La largeur de la bande interdite varie toutefois selon le vecteur d'onde. Les bandes sous le niveau d'énergie 0 sont celles de valence et les bandes au-dessus, celles de conduction. On remarque également un repliement des bandes aux frontières de la zone de Brillouin, représentées par des lignes verticales pleines. Cet effet résulte encore une fois de la périodicité des bandes d'énergie, présentée précédemment avec l'équation (2.49).

Plusieurs mécanismes intéressants peuvent être dérivés à partir des propriétés de la structure de bande électronique d'un solide. Le modèle de Drude prédit que lorsqu'un champ électrique statique est appliqué à un solide, les porteurs de charge sont accélérés dans la direction du

champ, jusqu'à ce qu'un évènement de diffusion modifie leur quantité de mouvement. Bien que cette approximation fonctionne dans certains cas, elle n'est plus valide en présence d'un champ très intense. Alors que l'on s'attend à ce que le mouvement de l'électron soit uniforme dans la direction du champ électrique, Bloch a montré théoriquement en 1928 que le vecteur \mathbf{k} d'un électron dans un potentiel périodique varie dans le temps suivant l'équation (2.50) lorsque soumis à un champ électrique statique externe \mathbf{E}_0 assez intense [109].

$$h \frac{d\mathbf{k}}{dt} = e\mathbf{E}_0 \quad (2.50)$$

h est la constante de Planck et e est la charge élémentaire. La structure de bande dans un solide étant périodique selon \mathbf{k} , l'électron va osciller dans l'espace réciproque (E, \mathbf{k}) tant qu'il n'est pas diffusé. Cette oscillation s'accompagne également d'un mouvement périodique de l'électron dans l'espace réel, que l'on nomme les oscillations de Bloch.

La Figure 2.12 montre une représentation simplifiée de la structure de bande d'un solide dans l'espace \mathbf{k} avec sa première zone de Brillouin de $-\pi/a$ à π/a , où a correspond au paramètre du réseau cristallin. Un électron avec $\mathbf{k} = 0$ gagne de l'énergie grâce au champ électrique appliqué jusqu'à ce qu'il atteigne la frontière de la première zone de Brillouin, s'il n'est pas diffusé avant. À partir de la frontière de la zone de Brillouin, son énergie se met à diminuer. Dans l'espace réel, cela se traduit par une accélération de l'électron dans la direction opposée au champ jusqu'à ce que l'électron atteigne un maximum de dispersion, à la frontière de la zone de Brillouin, puis une accélération dans la direction du champ.

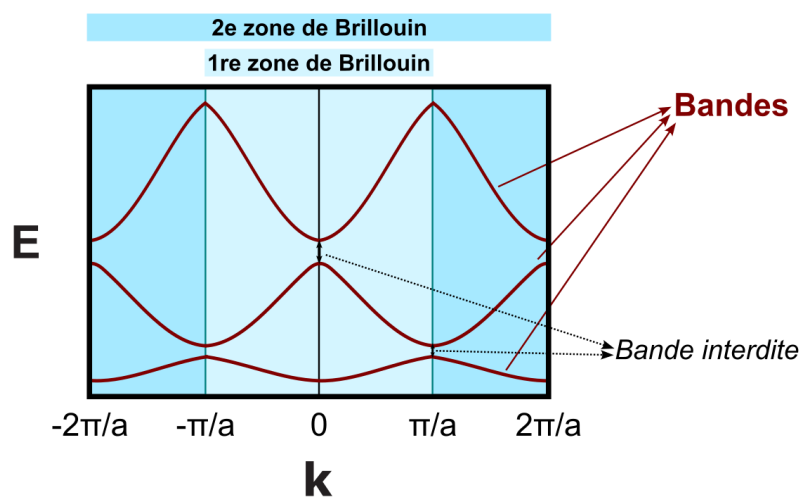


Figure 2.12 Représentation du potentiel périodique d'un cristal 1D

Représentation simplifiée du potentiel périodique d'un cristal en 1D avec la première zone de Brillouin de $-\pi/a$ à π/a et la deuxième zone de Brillouin de $-2\pi/a$ à $2\pi/a$.

On peut donc déduire que la fréquence des oscillations de Bloch est directement liée à la périodicité du solide (au paramètre du réseau). Ainsi, la période τ_B des oscillations de Bloch est donnée par l'équation (2.51).

$$\tau_B = \frac{h}{eE_0a} \quad (2.51)$$

Bien que la preuve théorique de leur existence date de près d'une centaine d'années, l'observation expérimentale des oscillations de Bloch demeure très complexe. En effet, pour la majorité des solides, les taux de diffusion sont beaucoup plus élevés que la période des oscillations de Bloch attendues. Cela signifie que les électrons n'ont en général pas le temps d'atteindre la frontière de la première zone de Brillouin avant d'être diffusés. Le mécanisme des oscillations de Bloch offre toutefois des pistes d'explications pour plusieurs phénomènes et propriétés des solides, dont certains types d'harmoniques observés lors du processus de GHOE, comme nous le verrons dans la section qui suit.

2.5.3.1 Harmoniques interbandes et intrabandes

Deux mécanismes distincts sont à l'origine de la GHOE dans les solides. Dans un cas, de fortes analogies peuvent être établies avec le processus dans les gaz (modèle en trois étapes) tandis que dans l'autre, il s'agit d'un processus unique aux solides.

Alors que la GHOE dans les gaz s'explique relativement bien en considérant uniquement les déplacements des électrons dans l'espace réel ($x - y$), il est utile de considérer également l'espace réciproque ($E - k$) avec la structure de bandes pour les solides. Nous tenterons ici de dresser un portrait général de quelques mécanismes à l'origine des harmoniques dans les solides. Il est toutefois important de noter qu'il s'agit d'un processus extrêmement complexe et que de nombreuses incertitudes subsistent sur l'ensemble des dynamiques impliquées [110-113].

La Figure 2.13 présente l'ensemble du processus de GHOE dans les solides dans les espaces réel et réciproque, côte à côte. Comme dans le cas des gaz, le processus débute d'abord par la photoexcitation d'un électron à l'aide d'impulsions laser très intenses. Le champ électromagnétique d'intensité élevé ($\gamma \gg 1$), de l'ordre de 10^{12} W/cm², permet généralement d'exciter un électron au minimum de la bande interdite par effet tunnel. Celui-ci passe alors de la bande de valence (BV, en rouge) à la bande de conduction (BC, en gris), entraînant la création d'une paire électron-trou dans l'espace réciproque, tel qu'illustré dans le premier panneau de la Figure 2.13. L'électron est représenté par un point rouge et le trou, par un cercle vide. Les

porteurs de charges sont ensuite accélérés dans leur bande respective. L'électron se déplace périodiquement dans sa bande de conduction. Lorsque le champ électromagnétique est suffisamment intense, l'électron peut être diffracté hors de sa première zone de Brillouin, avant d'être diffusé et avant que le champ électromagnétique du laser ne change de signe (dans un intervalle d'un demi-cycle). C'est le phénomène des oscillations de Bloch, décrit précédemment. Ces oscillations de Bloch vont entraîner un mouvement périodique des porteurs de charge (courant) dans les bandes non paraboliques du solide, ce qui mène à la génération d'harmoniques de type **intra bande**, illustrée dans le panneau central de la Figure 2.13. Dans l'espace réel, l'électron et le trou sont accélérés dans des directions opposées et oscillent également. Les harmoniques intrabandes n'ont pas d'analogue dans la GHOE dans les solides. Au même moment, des harmoniques **interbandes** peuvent être émis lorsqu'un électron et un trou se recombinent après avoir été accélérés dans leur bande respective. Cela correspond à une collision (*recollision*) du trou et de l'électron dans l'espace réel comme le montre le troisième panneau de la Figure 2.13.

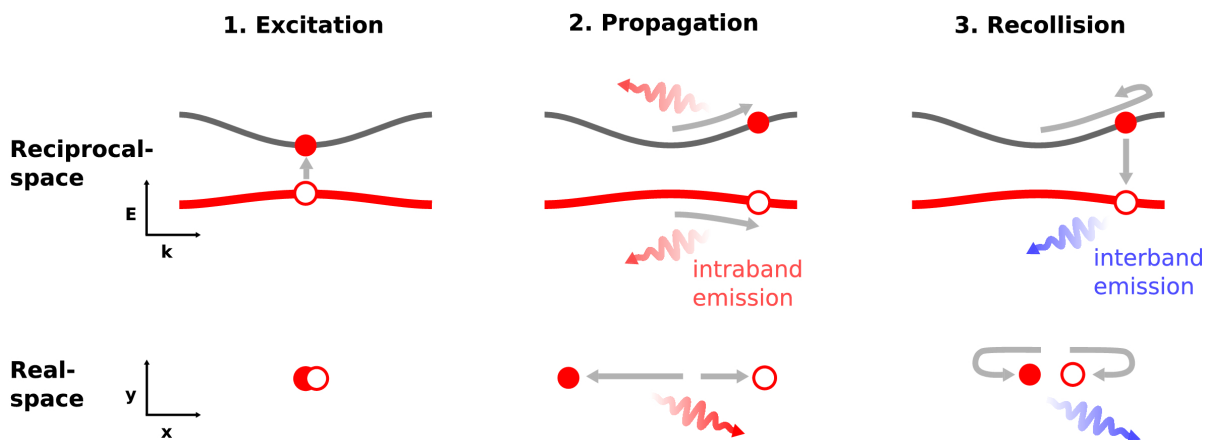


Figure 2.13 Schéma des mécanismes de GHOE dans les solides

Schéma de la GHOE dans les solides dans les espaces réciproque (en haut) et réel (en bas). Dans le premier panneau, un champ laser intense excite un électron (en rouge) de la bande de valence (rouge) à la bande de conduction (grise), laissant un trou dans la bande de valence. Le deuxième panneau montre l'accélération de l'électron et du trou dans leur bande respective. Dans l'espace réel, ils sont accélérés dans des directions opposées. Les oscillations des porteurs de charge dans les bandes entraînent l'émission d'harmoniques intrabandes (oscillations rouges). Le troisième panneau présente la recombinaison de l'électron et de son trou ou leur collision dans l'espace réel, menant à des harmoniques interbandes (oscillations bleues) (Figure 1. *Sketch of the recollision model for HHG. Upper panels: Tunneling, propagation, and recombination in reciprocal space. Lower panels: Equivalent physics in real space, tirée de [113].*)

Les harmoniques intrabandes générés ont souvent un *chirp* quasi nul, tandis que le *chirp* des harmoniques interbandes est beaucoup plus dépendant des paramètres du laser et du matériau [112].

Comme les harmoniques interbandes et intrabandes coexistent généralement, il n'est pas trivial de déterminer le type d'harmonique qui domine dépendamment des paramètres expérimentaux. Vampa *et al.* ont adapté aux solides une technique déjà utilisée pour caractériser les harmoniques dans les gaz [111, 114]. Elle consiste à moduler la phase des harmoniques d'ordres élevés générés par un faisceau fondamental dans un solide à l'aide du second harmonique de ce fondamental, un deuxième faisceau de très faible intensité. Les harmoniques intrabandes et interbandes ne réagissant pas de la même façon à cette perturbation, cela permet de discriminer entre les deux mécanismes. Il s'agit d'une technique très complexe et, en pratique, une simple règle générale est souvent appliquée. Elle indique que pour les harmoniques générés à des énergies sous celle de la bande interdite du matériau, le mécanisme intrabande domine généralement, tandis qu'au-dessus de la bande interdite, les harmoniques sont plutôt interbandes [111, 115].

Puisque la génération d'harmoniques dans les solides dépend des dynamiques interbandes et intrabandes des électrons excités, les harmoniques contiennent de l'information sur la structure de bande électronique des matériaux et les propriétés uniques qui en découlent. La GHOE s'annonce donc comme un outil prometteur pour la spectroscopie avancée dans les solides, comme nous le verrons au chapitre 4.

2.5.3.2 Considérations macroscopiques

En pratique, la GHOE dans les solides est un processus extrêmement sensible, tant au niveau de la génération que de la détection des harmoniques. Il s'avère très peu efficace en comparaison avec les phénomènes perturbatifs précédemment décrits. C'est pourquoi les différents aspects abordés ci-dessous doivent être considérés pour les travaux expérimentaux impliquant la GHOE dans les solides.

Énergie de coupure des harmoniques

À la différence de la GHOE dans les gaz, où l'énergie de coupure E_{max} est proportionnelle au carré du champ électrique (voir l'équation (2.44)), l'énergie de coupure varie linéairement en fonction du champ pour la GHOE dans les solides [8, 116]. Une équation semi-analytique pour l'énergie de coupure des harmoniques dans les solides est dérivée de la théorie dans les travaux de Vampa *et al.* [117].

Intensité des harmoniques

La relation entre l'intensité des harmoniques et celle du champ fondamental peut être divisée en deux régimes distincts. Pour des intensités de champ laser plus faibles, le signal harmonique varie de manière complètement non linéaire, un comportement partagé par tous les ordres harmoniques. À mesure que l'intensité augmente, le signal harmonique adopte une variation linéaire en fonction du champ laser appliqué, encore une fois identique pour tous les ordres harmoniques [8].

Le comportement en intensité des harmoniques d'ordres élevés (non perturbatifs) diffère considérablement de celui des harmoniques en régime perturbatif, dont l'intensité varie en I^q où q est l'ordre de l'harmonique et I est l'intensité du champ laser fondamental.

Par ailleurs, de manière générale, l'intensité des harmoniques dans les solides décroît avec leur ordre, notamment en raison de l'absorption des photons plus énergétiques par le milieu [8]. Il n'est pas non plus possible d'augmenter indéfiniment l'intensité du faisceau fondamental pour accroître le signal harmonique et repousser l'énergie de coupure à cause du seuil de dommage des matériaux solides.

Seuil de dommage

Ce seuil de dommage varie selon plusieurs paramètres du matériau et des impulsions laser. Par exemple, plus la longueur d'onde est courte (photons plus énergétiques), plus le seuil de dommage diminue. L'intensité maximale du champ fondamental qui peut être appliqué pour la GHOE est donc limitée [8].

Les dommages que peut subir un solide sous l'effet d'impulsions ultra-brèves (de l'ordre des femtosecondes) trop intenses proviennent généralement directement de la photoionisation. Celle-ci est alors suffisamment importante pour générer un plasma électronique très dense, menant à l'augmentation de l'absorption de l'énergie du laser et éventuellement aux dommages permanents par ablation [118].

Longueur d'onde de génération (fondamentale)

Plusieurs aspects sont à considérer pour le choix de la longueur d'onde du champ laser fondamental pour la génération d'harmoniques dans les solides. Il convient généralement d'utiliser des photons d'énergie beaucoup plus faible que celle de la bande interdite du solide. Cela limite les effets liés à la photoionisation qui pourrait endommager le matériau, comme mentionné au paragraphe précédent [112].

Par exemple, dans la première expérience de GHOE dans les solides de Ghimire *et al.*, le matériau semi-conducteur, ZnO, a une énergie de bande interdite de 3,2 eV, correspondant à environ 387 nm [8]. Leurs impulsions pour générer les harmoniques sont centrées à 3,25 μm , ce qui équivaut à des photons de 0,38 eV, soit environ 8 fois moins énergétiques que le *band gap*. Autrement dit, un photon à 387 nm entraînerait la photoexcitation directe d'un électron du ZnO, tandis que 8 photons sont nécessaires à 3,25 μm , rendant l'excitation multiphotonique beaucoup moins probable.

Lorsque l'énergie de la bande interdite d'un matériau est petite, une attention particulière doit être accordée afin d'éviter l'absorption à deux photons. C'est le cas pour le VO₂, le matériau à l'étude dans le cadre de cette thèse, dont l'énergie de bande interdite est de 0,68 eV (1815 nm). Ainsi, nous utilisons des impulsions à des longueurs d'onde très élevées, centrées à 4 μm , 7 μm et 10 μm , pour générer des harmoniques dans le VO₂, d'où la nécessité de construire des sources laser efficaces dans la gamme de l'infrarouge moyen, dont traite la section 2.3.2.2.

Direction et détection des harmoniques

Les harmoniques sont générés dans la direction de propagation du fondamental, mais également en réflexion, dans la direction inverse [119]. Pour les expériences principales de cette thèse (chapitres 7 et 8), nous avons choisi de mesurer les harmoniques en transmission pour des raisons de simplicité d'alignement du montage optique, bien qu'une partie de ceux-ci soit absorbée dans l'échantillon.

De plus, les harmoniques de différents ordres divergent beaucoup en se propageant dans l'espace ce qui complique leur détection. Il est donc pratiquement impossible d'aligner un spectromètre standard pour optimiser la détection de tous les ordres à la fois et le couplage est extrêmement sensible. Il faut plutôt faire un compromis entre le nombre d'harmoniques observés et leur niveau de signal. Ainsi, on peut soit maximiser le signal d'un harmonique ou maximiser le nombre d'harmoniques mesurés.

Ellipticité

Il n'est pas aisé d'établir la relation entre l'ellipticité du champ laser fondamental et la GHOE dans les solides. Lors des premières expériences de GHOE dans les solides, Ghimire *et al.* ont mesuré un signal harmonique maximal pour une polarisation linéaire tandis que les harmoniques disparaissaient lorsque la polarisation était circulaire [8]. Cependant, les travaux subséquents ont plutôt montré qu'il est parfois possible d'optimiser le signal harmonique en augmentant l'ellipticité du champ et qu'un champ polarisé circulairement peut permettre la GHOE sous certaines

conditions [10]. Il est également intéressant de noter que le comportement des harmoniques interbandes en fonction de l'ellipticité diffère de celui des harmoniques intrabandes [120, 121].

Les considérations évoquées ci-dessus mettent en lumière une partie des défis liés à la GHOE dans les solides. Les expériences de génération d'harmoniques d'ordres élevés dans le cadre de cette thèse sont toutes réalisées à faible taux de répétition (50 Hz), ce qui ajoute un défi supplémentaire en raison de la plage d'acquisition plus longue requise pour mesurer un niveau de signal satisfaisant. Le passage éventuel à des systèmes laser à taux de répétition élevé facilitera énormément ces expériences.

3 LA CARACTÉRISATION TEMPORELLE D'IMPULSIONS LASER

Dans le chapitre précédent, nous avons exploré une multitude de méthodes pour générer des impulsions laser aux propriétés variées. Avant d'exploiter ces impulsions dans diverses applications, il est crucial de bien connaître et de maîtriser leurs propriétés, notamment lorsque les impulsions servent à sonder des phénomènes ultrarapides dans la matière. En outre, la caractérisation des impulsions est une étape importante pour l'optimisation des performances des sources laser. Comme nous l'avons établi à la section 2.1, une impulsion laser caractérisée par un champ électrique $E(t)$ oscillant dans le temps peut être décomposée en son intensité $I(t)$ (l'enveloppe) et sa phase $\phi(t)$. Ces deux éléments combinés fournissent l'information essentielle sur la durée de l'impulsion et la distribution de ses fréquences dans le temps.

En pratique, la caractérisation d'impulsions ultra-brèves présente des défis significatifs. Mesurer un événement aussi court nécessite un outil de détection doté d'une réponse temporelle au moins aussi rapide, voire plus rapide. Ainsi, pour évaluer la durée d'une impulsion laser, le temps de réponse du détecteur devrait être inférieur à la durée de l'impulsion elle-même. Toutefois, même les instruments électroniques conventionnels les plus performants aujourd'hui, soit des photodiodes et des oscilloscopes ultrarapides, offrent des temps de réponse allant seulement jusqu'aux picosecondes.

Face à ces limitations, des techniques de caractérisation indirectes ont émergé en parallèle avec l'évolution des sources laser produisant des impulsions de plus en plus brèves, des nanosecondes aux femtosecondes. En l'absence d'instrument plus rapide ou d'évènement plus court que les impulsions générées, les premières approches développées utilisent une réplique de l'impulsion à caractériser pour mesurer l'impulsion elle-même. Plusieurs techniques d'autocorrélation ont ainsi vu le jour vers la fin des années 60, certaines exploitant le processus de SHG [122] et d'autres, celui d'excitation à deux photons [123]. L'autocorrélation se raffine pour les impulsions femtosecondes, mais demeure l'une des seules techniques polyvalentes de caractérisation jusqu'au début des années 90 [124, 125]. Bien qu'elle permette souvent une bonne approximation de la durée des impulsions peu complexes, l'autocorrélation ne donne accès qu'à une information partielle, car elle ne mesure pas la phase.

L'autocorrélation résolue en fréquence ou FROG (de l'anglais *frequency-resolved optical gating*) règle le problème de la phase inconnue en proposant une technique où la phase spectrale de l'impulsion est encodée dans un spectrogramme mesuré à l'aide d'un spectromètre [126, 127]. Le succès de cette technique s'appuie principalement sur les algorithmes de reconstruction de

phase, qui rendent possible l'extraction de l'amplitude et de la phase à partir d'un spectrogramme. Comme l'autocorrélation, la technique FROG repose sur l'utilisation de processus non linéaires, ce qui la rend généralement sensible aux conditions d'accord de phase.

Plusieurs variantes du FROG ont vu le jour au fil des ans [126-133] en plus d'une ribambelle d'autres techniques, notamment l'interférométrie de phase spectrale pour la reconstruction directe du champ électrique (SPIDER, de l'anglais *Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction*) [134], la technique de balayage de dispersion (d-scan, de l'anglais *dispersion-scan*) [135] et l'ionisation par effet tunnel avec perturbation pour l'observation du champ électrique dans le temps (TIPTOE, de l'anglais *Tunneling ionization with a perturbation for the time-domain observation of an electric field*) [136, 137].

En parallèle, l'échantillonnage électro-optique (EOS, de l'anglais *electro-optic sampling*), une technique issue du domaine de l'électronique et des térahertz permettant de mesurer directement le champ électrique d'une impulsion, se développe également depuis les années 80 [138, 139]. Bien qu'elle ait été étendue au proche infrarouge il y a quelques années [140], elle demeure intrinsèquement limitée pour la caractérisation d'impulsions de longueurs d'onde plus courtes. Elle requiert effectivement l'utilisation d'une seconde impulsion pour l'échantillonnage, qui doit être plus courte qu'un cycle optique de l'impulsion à caractériser.

Plus récemment, l'équipe du laboratoire ALLS a développé une nouvelle technique de caractérisation d'impulsions, la commutation optique résolue en fréquences (FROSt, de l'anglais *frequency resolved optical switching*) [141]. Basé sur l'absorption transitoire dans les solides, le FROSt se défait des contraintes d'accord de phase qui limitent plusieurs des techniques mentionnées précédemment. Les détails de cette technique et son intérêt pour la caractérisation d'impulsions ultra-brèves à large bande dans le MIR pour la génération d'harmoniques d'ordres élevés dans les solides seront abordés dans la section 3.3. Cela permettra également de mettre en contexte l'article 2 du chapitre 6 qui démontre la technique FROSt à un taux de répétition élevé, jusqu'à 500 kHz.

Des impulsions aux longueurs d'onde variées sont utilisées à travers les travaux de cette thèse : du visible (400 nm) à l'infrarouge moyen (4 μm , 7 μm , 10 μm), en passant par l'infrarouge proche (800 nm, 1030 nm, 1,2 μm à 2,5 μm). Il est important de rappeler qu'il n'existe aucune technique idéale qui permette de caractériser tout type d'impulsion, quelles que soient sa forme, sa durée, sa longueur d'onde et son énergie. Il faut donc choisir la méthode la plus adaptée selon les paramètres de l'impulsion à mesurer.

Loin d'avoir la prétention d'offrir une revue exhaustive des techniques de caractérisation (un sujet dont traitent déjà en détail plusieurs travaux [142, 143]), ce chapitre se veut plutôt un survol des techniques pertinentes pour les objectifs de cette thèse. Il débute par une présentation succincte de l'autocorrélation en intensité en guise d'introduction à la caractérisation d'impulsions. La technique générale du FROG est ensuite abordée, en examinant particulièrement la variante du FROG de second harmonique (SHG-FROG). Nous mettons l'accent sur les contextes où chaque variante se révèle particulièrement performante. Une section spécifique est consacrée à la commutation optique résolue en fréquences (FROSt), développée à ALLS, où les principes de cette nouvelle technique ainsi que ses avantages distincts sont décrits. Le chapitre se conclut par une discussion comparant le FROSt à des techniques de caractérisation alternatives courantes, notamment dans le domaine de l'infrarouge moyen.

3.1 Autocorrélation en intensité

Tel que mentionné dans l'introduction du chapitre, l'une des astuces fréquemment exploitées pour la caractérisation d'impulsions ultra-brèves consiste à utiliser une réplique de l'impulsion pour la mesure. Ainsi, l'autocorrélation en intensité est une simple corrélation de l'impulsion à caractériser par sa réplique ce qui permet d'obtenir une certaine information temporelle de manière indirecte. Mathématiquement, l'autocorrélation $A(\tau)$ d'une impulsion d'intensité $I(t)$ est exprimée à l'équation (3.1).

$$\begin{aligned} A(\tau) &= I(t) * I(t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt \end{aligned} \quad (3.1)$$

En pratique, $I(t)$ représente l'intensité de l'impulsion et $I(t - \tau)$, celle de sa réplique, identique mais décalée temporellement de τ . D'où provient alors le signal d'autocorrélation mesuré ? Pour obtenir un tel signal, il faut que les deux impulsions laser qui se croisent interagissent entre elles, ce qui n'est pas le cas dans le vide ou dans l'air. Un milieu non linéaire est donc utilisé. Prenons comme exemple un cristal de SHG : le champ du signal de second harmonique $E_{SHG}(t, \tau)$ est directement proportionnel au produit du champ des deux impulsions qui le génèrent.

$$E_{SHG}(t, \tau) \propto E(t)E(t - \tau) \quad (3.2)$$

Sachant que $I(t) \propto |E(t)|^2$, on obtient alors l'équation suivante pour l'intensité du signal de second harmonique $I_{SHG}(t, \tau)$.

$$I_{SHG}(t, \tau) \propto I(t)I(t - \tau) \quad (3.3)$$

En reprenant l'équation (3.1), il est possible d'exprimer l'autocorrélation de deuxième ordre $A^{(2)}(\tau)$ en fonction du signal de SHG.

$$\begin{aligned} A^{(2)}(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt \\ &\propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{SHG}(t, \tau)dt \end{aligned} \quad (3.4)$$

C'est ce signal intégré dans le temps $A^{(2)}(\tau)$ qui est mesuré en pratique, puisque les détecteurs ne sont pas suffisamment rapides pour la mesure directe de l'intensité $I_{SHG}(t, \tau)$ [144].

La Figure 3.1 (a) illustre un montage général pour des mesures d'autocorrélation en intensité. Il faut tout d'abord créer une réplique de l'impulsion que l'on souhaite mesurer. Pour ce faire, l'impulsion passe à travers une lame séparatrice de faisceau qui transmet une partie de l'énergie (l'impulsion) et réfléchit l'autre (réplique de l'impulsion). Les deux impulsions sont ensuite décalées temporellement de τ l'une par rapport à l'autre à l'aide d'une platine de translation, qui fait parcourir une distance différente à la réplique de l'impulsion. L'impulsion et sa réplique sont focalisées dans un milieu non linéaire, le plus souvent un cristal pour la génération de second harmonique. Il est important de noter que le cristal doit permettre un accord de phase sur toute la largeur de bande du spectre de l'impulsion. L'intensité du signal de SHG est alors proportionnelle au produit de l'intensité de l'impulsion avec celle de sa réplique. Enfin, le signal de SHG est focalisé sur un détecteur, une photodiode par exemple, et mesuré en fonction du délai τ . En réalité, le détecteur permet d'obtenir l'autocorrélation en intensité du signal de SHG, présentée à la Figure 3.1 (b), comme nous l'avons vu plus tôt [144]. Le profil d'une autocorrélation en intensité est toujours symétrique en fonction du temps. Avant que les impulsions ne commencent à se croiser temporellement dans le milieu non linéaire, le signal de SHG est nul et l'autocorrélation aussi, par conséquent. Le signal augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum lorsque les deux impulsions se superposent complètement dans le temps, à $\tau = 0$. Il diminue à nouveau à mesure que la réplique se décale par rapport à l'impulsion à caractériser.

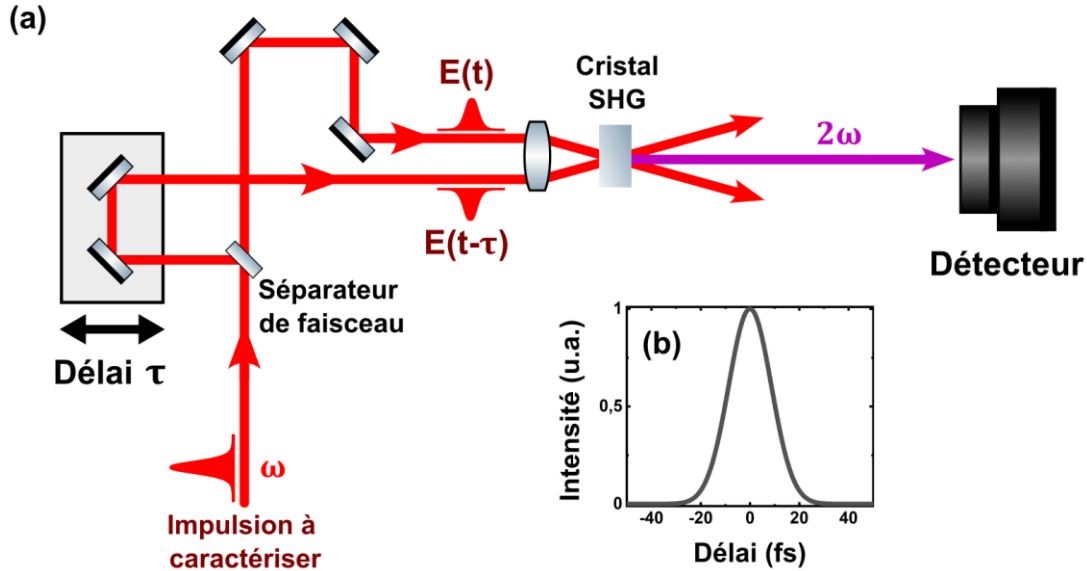


Figure 3.1 Schéma de montage et mesure d'autocorrélation en intensité

(a) Schéma d'un montage d'autocorrélation en intensité de deuxième ordre pour la caractérisation d'une impulsion ultra-brève centrée en ω . Une lame séparatrice divise l'impulsion $E(t)$ en deux impulsions identiques, $E(t)$ et sa réplique $E(t - \tau)$, décalée d'un délai variable τ . Le chemin de la réplique est ajusté à l'aide de deux miroirs sur une platine de translation. Les deux impulsions sont focalisées dans un cristal non linéaire optimisé pour la SHG. Le signal de second harmonique généré à 2ω est ensuite focalisé sur une photodiode et mesuré en fonction du délai τ . (b) Exemple de profil d'autocorrélation en intensité pour une impulsion gaussienne.

Intuitivement, on constate donc que l'autocorrélation contient de l'information sur la durée de l'impulsion. En effet, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'autocorrélation est reliée à la durée FWHM de l'impulsion par un facteur de division qui dépend de la forme de l'impulsion. Il est donc nécessaire de faire une supposition sur le profil de l'impulsion lorsqu'il n'est pas connu. Par exemple, pour les formes d'impulsions les plus courantes, soit gaussienne et sech^2 , les facteurs sont respectivement de 1,41 et de 1,54 [28].

Le principal avantage de cette technique est sa simplicité relative, car elle ne nécessite pas de recourir à des algorithmes sophistiqués pour extraire l'information sur l'impulsion. Cependant, cette information est très limitée puisque l'autocorrélation ne donne pas accès à la phase de l'impulsion. Cela signifie que des suppositions doivent être faites non seulement sur le profil d'intensité de l'impulsion, mais également sur sa phase. Cette absence d'information sur la phase renforce l'importance de minimiser l'utilisation de matériaux dispersifs, tels que le verre, dans la configuration du montage d'autocorrélation afin d'éviter l'introduction de dispersion dans l'impulsion caractérisée. De plus, les mesures d'autocorrélation comportent une certaine ambiguïté puisque différents profils d'intensité peuvent engendrer la même forme d'autocorrélation. Le résultat obtenu pour le profil d'intensité de l'impulsion à caractériser

dépendra fortement des hypothèses formulées initialement [145]. Il est donc impossible de caractériser avec précision des impulsions présentant des structures complexes ou des impulsions satellites, par exemple.

Néanmoins, l'autocorrélation en intensité demeure une technique simple et rapide relativement utilisée en laboratoire, car elle permet d'obtenir une approximation juste de la durée d'une impulsion lorsque l'on a une bonne idée de sa forme, et que son profil n'est pas trop complexe.

3.2 Autocorrélation résolue en fréquence (FROG)

Dans les années 90, une nouvelle technique a été développée par D. J. Kane et R. Trebino permettant de caractériser à la fois le profil d'intensité et la phase des impulsions ultra-brèves [126, 128]. La technique d'autocorrélation résolue en fréquence, mieux connue sous l'acronyme de FROG (de l'anglais *frequency-resolved optical gating*), repose sur l'utilisation d'une porte temporelle (appelée *gate* en anglais) pour balayer temporellement l'impulsion $E(t)$ à caractériser. Pour chaque délai τ , la distribution en intensité des fréquences (le spectre) d'une portion de l'impulsion sélectionnée par la porte $g(t - \tau)$ est mesurée. Le résultat obtenu est un spectrogramme, soit la mesure du spectre du signal $E(t)g(t - \tau)$ pour chaque délai. Mathématiquement, le spectrogramme FROG peut être exprimé par l'équation (3.5).

$$I_{FROG}(\omega, \tau) = \left| \int_t E(t)g(t - \tau)e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.5)$$

Dans le cas qui nous intéresse, une réplique de l'impulsion, $E(t - \tau)$, fait office de porte temporelle. À l'instar de l'autocorrélation en intensité, un milieu non linéaire permet à l'impulsion et à la porte d'interagir entre elles. Afin de faciliter la comparaison, prenons l'exemple du FROG de second harmonique (SHG-FROG) [127]. Le signal de SHG, $E_{SHG}(t, \tau)$, est proportionnel au produit $E(t)E(t - \tau)$, tel qu'établi précédemment à l'équation (3.2). Cette relation permet de définir à l'équation (3.6) un spectrogramme spécifique au SHG-FROG.

$$I_{SHG-FROG}(\omega, \tau) \propto \left| \int_t E_{SHG}(t, \tau)e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.6)$$

Concrètement, le montage du SHG-FROG illustré dans la Figure 3.2 (a) est très similaire à celui de l'autocorrélation en intensité de la Figure 3.1 (a), à la différence près qu'un spectromètre remplace le détecteur pour la mesure du signal. L'impulsion $E(t)$ à caractériser traverse une lame séparatrice de faisceau afin d'obtenir une réplique de l'impulsion, $E(t - \tau)$, agissant comme porte

temporelle. Une platine équipée de deux miroirs permet d'ajuster le délai τ entre l'impulsion et sa réplique. Les deux impulsions se propagent ensuite dans un cristal non linéaire préalablement optimisé en angle pour l'accord de phase en vue de la génération de second harmonique. Le spectre de SHG est mesuré pour chaque valeur de délai entre les impulsions, formant ainsi un spectrogramme, tel que celui de la Figure 3.2 (b). De par la nature de la mesure, tout spectrogramme de SHG-FROG, également appelé trace SHG-FROG, présente une symétrie autour de $\tau = 0$. Une absence de symétrie indique souvent que le dispositif de mesure n'est pas aligné correctement et que les données recueillies ne sont pas valides. De plus, l'intensité du spectrogramme est maximale en $\tau = 0$, lorsque les deux impulsions sont parfaitement superposées temporellement.

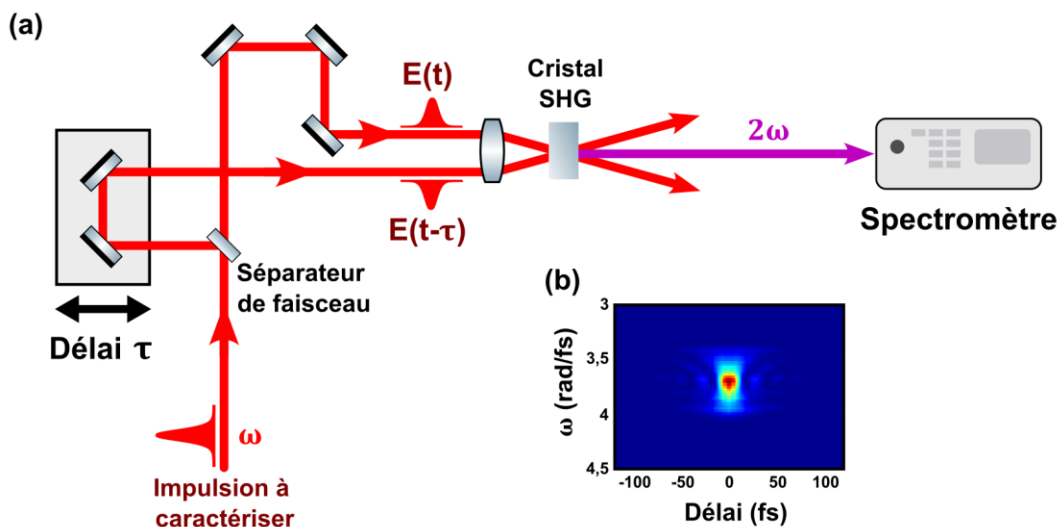


Figure 3.2 Schéma de la technique SHG-FROG et spectrogramme typique

(a) Schéma d'un montage de SHG-FROG pour la caractérisation d'une impulsion ultra-brève centrée à ω . Ce montage est presque identique à celui de l'autocorrélation en intensité, avec pour seule distinction l'utilisation d'un spectromètre plutôt qu'une photodiode pour l'acquisition du signal. (b) Exemple de spectrogramme de SHG-FROG pour la caractérisation d'une impulsion centrée à 1030 nm.

L'intensité et la phase de l'impulsion ne peuvent pas être déduites directement du spectrogramme de SHG-FROG, bien qu'il permette d'approximer sa durée, comme dans le cas de l'autocorrélation en intensité. Comme la forme de la porte temporelle est inconnue – il s'agit d'une réplique de l'impulsion à caractériser – les algorithmes d'inversion de spectrogramme ne peuvent être appliqués. Des algorithmes de reconstruction complexes permettent toutefois de retrouver le profil et la phase spectrale de l'impulsion. Cela est possible grâce à la redondance des informations contenues dans le spectrogramme de SHG-FROG, contrairement à la simple autocorrélation en intensité.

Algorithmes de reconstruction : La majorité des algorithmes sont de type itératif et appartiennent à la catégorie des algorithmes de projections (GPA, de l'anglais *generalized projections algorithm*) [146, 147]. Ces algorithmes commencent par générer une hypothèse initiale sur le champ électrique $E(t)$ de l'impulsion, habituellement une forme gaussienne avec une phase aléatoire. Le champ $E_{SHG}(t, \tau)$ correspondant est calculé. À partir de cette hypothèse de départ et grâce aux transformées de Fourier, on obtient une première intensité de signal qui peut être comparée à celle du spectrogramme expérimental. Puis, l'hypothèse est ajustée itérativement pour se rapprocher du signal mesuré. Ce processus se répète jusqu'à ce que l'algorithme converge vers une solution qui satisfait les conditions expérimentales, avec une erreur inférieure à un seuil prédéfini.

Par ailleurs, d'autres types d'algorithmes pour la reconstruction de SHG-FROG ont été développés au fil des années, basés notamment sur la ptychographie temporelle [148, 149]. La ptychographie sera décrite plus en détail à la section 3.3 dédiée à la technique FROSt.

Ces algorithmes de reconstruction permettent tous de retrouver l'intensité $I(t)$ et la phase temporelle $\phi(t)$ de l'impulsion caractérisée, et leur équivalent dans le domaine des fréquences, soit le spectre $S(\omega)$ et la phase spectrale $\varphi(\omega)$, par transformée de Fourier. Le spectrogramme reconstruit est typiquement présenté côte à côte avec le spectrogramme expérimental comme gage de confiance envers la mesure. La Figure 3.3 présente une reconstruction SHG-FROG typique pour une impulsion ultra-brève centrée à 1030 nm. Le spectrogramme expérimental de la Figure 3.3 (a) est comparé à celui reconstruit de la Figure 3.3 (b). La Figure 3.3 (c) montre le spectre et la phase spectrale reconstruits, ainsi que le spectre mesuré en pointillé. L'allure cubique de la phase donne des indications sur la dispersion de l'impulsion, pointant vers la présence de TOD. Une phase quadratique est indicatrice de GVD, tandis qu'en l'absence de dispersion, la phase est linéaire (une droite). La phase cubique est cohérente avec le profil d'intensité reconstruit de la Figure 3.3 (d) puisqu'on observe des impulsions satellites. Enfin, la durée de l'impulsion peut être approximée en calculant la largeur à mi-hauteur à partir du profil d'intensité $I(t)$ de la Figure 3.3 (d), ici environ 40 fs.

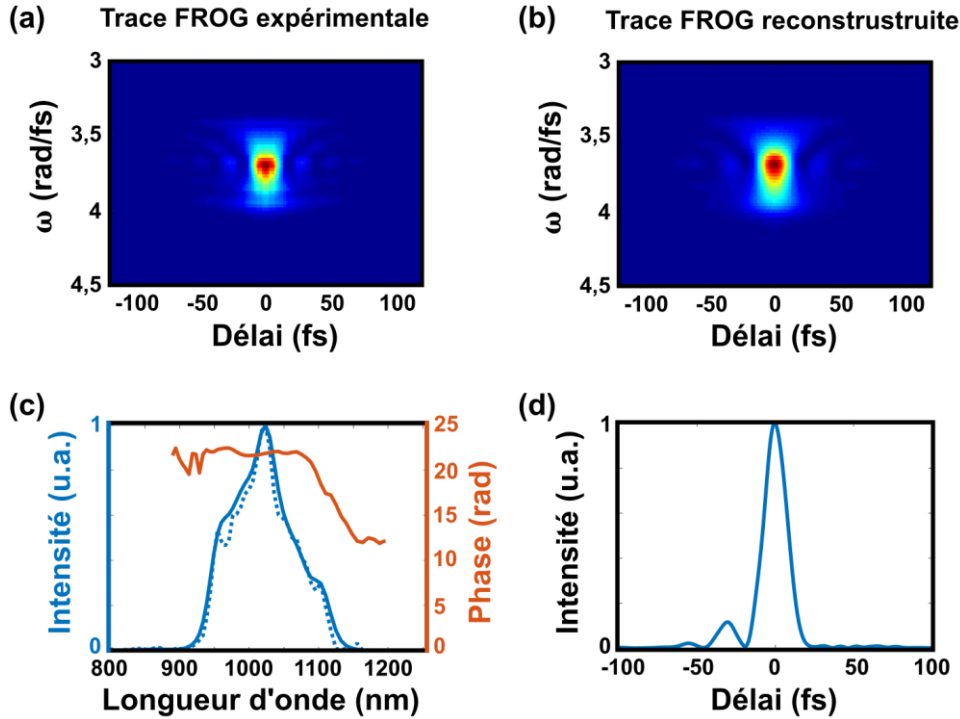


Figure 3.3 Reconstruction d'un spectrogramme SHG-FROG

(a) Spectrogramme de SHG-FROG expérimental, (b) spectrogramme de SHG-FROG reconstruit, (c) spectre reconstruit en bleu et phase spectrale en orange (le spectre mesuré est en pointillé) et (d) profil d'intensité reconstruit pour l'impulsion.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats obtenus, le déroulement de la phase et sa mise à zéro pour certaines valeurs d'intensité sont régulièrement appliqués lors du traitement des données.

Déroulement de phase (*phase unwrapping*, en anglais) : Les algorithmes de reconstruction imposent souvent que la phase de l'impulsion à retrouver varie uniquement entre $-\pi$ et π . Les valeurs de phase qui excèdent cet intervalle sont alors automatiquement décalées de 2π pour demeurer dans l'intervalle. Ainsi, des sauts de phase discrets ou des discontinuités vont apparaître dans la phase reconstruite et rendre son interprétation difficile. Le déroulement de phase (*phase unwrapping*, en anglais) est une astuce qui consiste à additionner ou à soustraire 2π à la valeur de la phase à chaque saut de phase pour retrouver une fonction continue. Cela rend la phase utilisable pour des analyses, en plus de permettre d'extraire rapidement de l'information sur la phase à partir de sa représentation graphique. Par exemple, on peut directement observer une phase quadratique, associée à de la dispersion d'ordre 2 et donc à un *chirp* linéaire de l'impulsion [144].

Mise à zéro de la phase : Lorsque l'intensité mesurée est proche de zéro ou nulle, la valeur de la phase est mise à zéro. En effet, peu importe la valeur qui pourrait être reconstruite par l'algorithme, elle n'a aucun sens physique. Le seuil à partir duquel on impose une valeur nulle à la phase dépend de l'interprétation du spectre et de la forme de l'impulsion, mais est typiquement de l'ordre de grandeur du bruit du signal mesuré [144].

Il est important de noter qu'il existe toujours une ambiguïté sur le signe de la phase lors des mesures SHG-FROG. En effet, comme le spectrogramme est symétrique et n'indique donc pas la direction des impulsions dans le temps, il est impossible de déterminer directement si l'impulsion possède un *chirp* positif ou négatif. En outre, la nécessité d'avoir un accord de phase pour la SHG sur toute la largeur de bande spectrale de l'impulsion à caractériser rend la technique ardue au-delà de l'infrarouge proche. Dans l'infrarouge moyen, par exemple, les cristaux pour la SHG sont rares, les accords de phase sont complexes et il devient difficile de couvrir tout le spectre pour une caractérisation exacte. La technique a néanmoins été démontrée pour la caractérisation dans le MIR [150, 151]. De plus, les techniques qui impliquent des processus non linéaires requièrent dans l'ensemble des impulsions d'énergie plus élevée pour générer le signal non linéaire, une contrainte supplémentaire.

Malgré les quelques désavantages mentionnés, le SHG-FROG est depuis plusieurs années considéré comme une technique de référence pour la caractérisation d'impulsions en raison de sa robustesse et de sa précision. Dans le cadre de cette thèse, un montage de SHG-FROG est utilisé pour plusieurs expériences, notamment pour la caractérisation d'impulsions avant et après leur compression à l'aide de fibres à cœur creux (voir le chapitre 5). Ces impulsions issues d'un laser titane-saphir et d'un laser ytterbium sont respectivement centrées à 800 nm et à 1030 nm. Pour les expériences de spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés dans les solides, introduites au chapitre suivant, plusieurs des impulsions employées sont aussi caractérisées à l'aide de la technique SHG-FROG. Elles couvrent principalement l'infrarouge proche.

Il est important de noter que le FROG peut être considéré comme une grande famille de techniques de caractérisation. Nous abordons dans cette thèse le cas du SHG-FROG [127], mais il existe d'autres variantes qui exploitent différents processus non linéaires telles que le FROG de troisième harmonique (THG-FROG) [129], le FROG à réseau transitoire (TG-FROG, de l'anglais *transient grating*) [130, 131], le FROG par polarisation, avec l'effet Kerr, (PG-FROG, de l'anglais *polarization-gating*) [126] et le FROG par auto-diffraction (SD-FROG, de l'anglais, *self-diffraction*) [128]. Une autre variante, le FROG par autocorrélation croisée (X-FROG), diffère encore plus de celles mentionnées car elle implique l'utilisation d'une impulsion de référence, spectralement et

temporellement différente de celle à caractériser [132, 133]. C'est le spectrogramme du signal de la somme de fréquences ou de la différence de fréquences des deux impulsions qui est mesuré. Chacune de ces configurations possède ses avantages et ses inconvénients, qui font qu'elle est optimale pour caractériser certains types d'impulsions et peu pratique dans d'autres cas. Par exemple, dans l'UV et à la frontière du visible, les processus de conversion de fréquences sont limités par l'absorption des cristaux non linéaires. Le TG-FROG, basé sur des effets d'ordre 3, permet de caractériser des impulsions dans cette région spectrale en contournant la contrainte d'accord de phase rigide des effets d'ordre 2. Le montage du TG-FROG est néanmoins beaucoup plus complexe à aligner qu'un SHG-FROG, car il comporte trois faisceaux en entrée plutôt que deux.

3.3 Commutation optique résolue en fréquences (FROSt)

La technique de commutation optique résolue en fréquences (FROSt) permet de pallier à plusieurs inconvénients nommés précédemment pour les autres techniques de caractérisation courantes, telles que le SHG-FROG. Elle a été développée il y a quelques années au laboratoire ALLS et a depuis été démontrée pour la caractérisation d'impulsions dans différents contextes, comme nous le verrons à travers cette section [141].

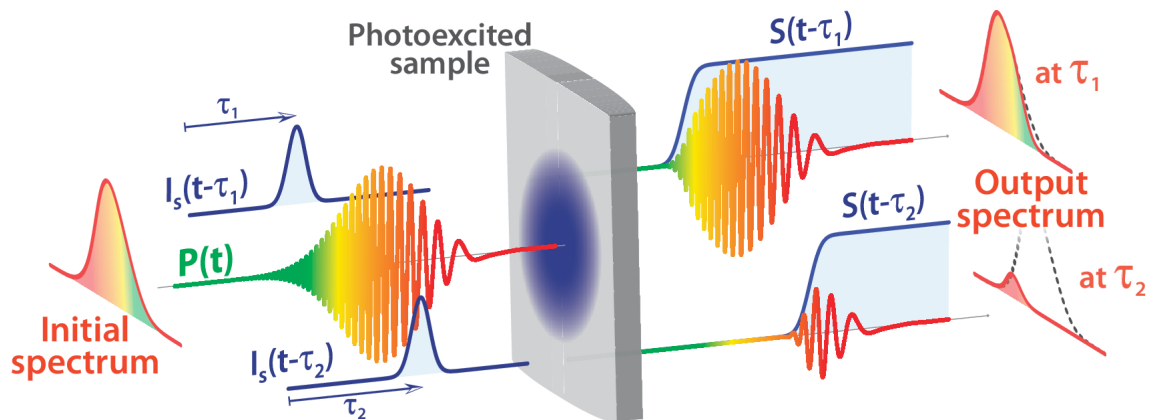


Figure 3.4 Schéma du principe du FROSt

L'échantillon solide est photoexcité par une pompe d'intensité I_s . Le spectre et le champ $P(t)$ de l'impulsion à caractériser sont illustrés avant l'échantillon puis après la transmission, à différents délais τ_1 et τ_2 (Figure 1. *Principle of the frequency resolved optical switching*, tirée de [141]).

Le FROSt est basé sur l'absorption transitoire dans les solides et représenté schématiquement dans la Figure 3.4. Un simple échantillon solide semi-conducteur (ZnO, Si, ZnSe, etc.) ou diélectrique, avec une énergie de bande interdite suffisamment basse, est requis. Lorsque des porteurs de charge sont excités et passent de la bande de valence vers la bande de conduction,

la transmissivité de l'échantillon diminue ; c'est la propriété d'absorption transitoire. Dans le cas du FROSt, une impulsion laser dite « pompe » photoexcite ces porteurs de charge. Lorsque la pompe arrive après l'impulsion à caractériser, cette dernière est complètement transmise. Cependant, lorsque la pompe arrive avant l'impulsion à caractériser, une chute ultrarapide de la transmissivité de l'échantillon est observée et a pour effet d'empêcher la transmission d'une partie de l'impulsion. Cette chute ultrarapide est désignée sous le nom de porte transitoire ou *optical switch* en anglais, d'où le nom de la technique. Dans la Figure 3.4, le spectre et le champ $P(t)$ multicolores initiaux de l'impulsion à caractériser sont illustrés à gauche, avant l'échantillon. L'intensité de la pompe $I_s(t - \tau)$ est représentée en bleu à certains délais, τ_1 et τ_2 , par rapport à l'impulsion à caractériser. Au délai τ_1 , la pompe parvient à l'échantillon presque complètement après l'impulsion à caractériser et le spectre de cette dernière demeure pratiquement inchangé. L'effet de la porte transitoire $S(t - \tau)$ sur le champ de l'impulsion est également illustré. Au délai τ_2 (pompe qui arrive avant l'impulsion), seule une petite partie du spectre est transmis en sortie de l'échantillon. Bien que le concept ne soit abordé qu'au chapitre suivant, il est intéressant de noter que le montage FROSt peut être considéré comme une simple expérience pompe-sonde, dans laquelle la sonde est l'impulsion à caractériser et la pompe induit la porte transitoire. Un schéma de montage FROSt est présenté à la Figure 6.1 de l'article 2 de cette thèse, au chapitre 6. Comme pour la technique FROG, un spectrogramme est obtenu en mesurant le spectre de l'impulsion en fonction du délai entre cette dernière et la pompe. Le spectrogramme FROSt $I_{FROSt}(\omega, \tau)$ est exprimé mathématiquement à l'équation (3.7).

$$I_{FROSt}(\omega, \tau) = \left| \int_t P(t)S(t - \tau)e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.7)$$

Cette équation est très semblable à celle du spectrogramme FROG (équation (3.5)), où $P(t)$ est le champ de l'impulsion à caractériser et $S(t - \tau)$ est la porte transitoire ultrarapide. La Figure 3.5 montre des simulations de spectrogrammes FROSt pour des impulsions centrées à ω_0 . Chaque tranche verticale correspond au spectre transmis à un délai donné. Avant le délai 0, lorsque la pompe n'a pas encore photoexcité l'échantillon, le spectre de l'impulsion à caractériser est mesuré sans être affecté par la transmission à travers le matériau. Lorsque la pompe arrive, la chute de transmissivité de l'échantillon se traduit par une coupure du spectre de l'impulsion à caractériser. Une manière intuitive d'interpréter le FROSt est de considérer que le délai de coupure de chaque fréquence du spectre contient l'information sur la phase spectrale de l'impulsion. En effet, si les fréquences plus élevées sont coupées à des délais précédant les

fréquences plus courtes, comme dans la Figure 3.5 (a), l'impulsion a un *chirp* négatif (bleu arrive avant le rouge). Inversement, la Figure 3.5 (b) présente une impulsion avec un *chirp* positif puisque les fréquences courtes du spectre sont coupées avant celles plus élevées. Dans le cas d'une impulsion de durée FTL, toutes les fréquences de l'impulsion sont synchronisées temporellement et la coupure observée dans le spectrogramme devrait être verticale.

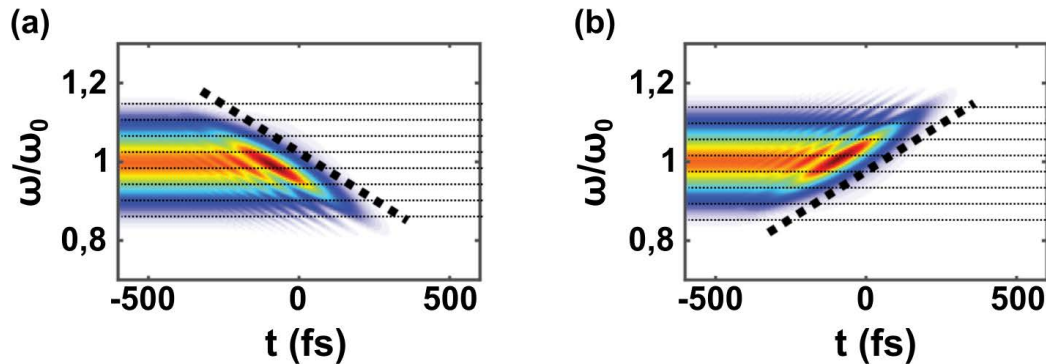


Figure 3.5 Spectrogrammes FROSt (simulations)

Spectrogrammes FROSt pour une impulsion centrée en ω_0 avec un *chirp* (a) positif et (b) négatif.

Le tracé direct de la coupure de chaque fréquence sur le spectrogramme peut donc être utilisé comme approximation pour la caractérisation d'impulsions fortement *chirpées*. Un algorithme de reconstruction demeure toutefois essentiel pour extraire la phase exacte de l'impulsion. En bref, l'information sur la porte transitoire est donc encodée dans la chute de transmissivité, tandis que le délai de coupure de chaque fréquence est relié à la phase spectrale de l'impulsion à caractériser.

Algorithme de ptychographie pour la reconstruction de la phase : Un algorithme de ptychographie temporelle permet non seulement d'extraire l'information sur l'intensité et la phase de l'impulsion à partir du spectrogramme, mais également de reconstruire le profil temporel de la porte transitoire [141]. Cet algorithme s'inspire de la ptychographie spatiale, appliquée dans le domaine de la microscopie pour éviter les aberrations causées par les lentilles et la diffraction induite par de petites ouvertures numériques [152, 153]. Dans le domaine spatial, un faisceau sonde $P(r)$ illumine un objet $O(r - r_0)$ à plusieurs positions r_0 . L'objet correspond essentiellement à la fonction de transmission de l'échantillon imagé. L'intensité $I(k, r_0)$ du patron de diffraction de la sonde par l'objet est mesurée à chaque position pour former un ensemble de données 3D décrit par l'équation (3.8).

$$I(k, r_0) = \left| \int_r P(r) O(r - r_0) e^{ikr} dr \right|^2 \quad (3.8)$$

Autant dans le domaine spatial que dans le domaine temporel, la redondance des informations contenues dans le patron de diffraction 3D ou dans le spectrogramme permet de reconstruire à la fois la sonde et l'objet ou leur équivalent temporel, soit l'impulsion à caractériser $P(t)$ et la porte transitoire $S(t - \tau)$ respectivement. L'équation (3.8) est d'ailleurs analogue dans l'espace à l'équation (3.7) du spectrogramme FROSt. Les algorithmes de ptychographie temporelle peuvent également être adaptés à différentes techniques de caractérisation, notamment le FROG tel que mentionné dans la section précédente. De la même façon, d'autres algorithmes pourraient être utilisés pour le FROSt. Le principal avantage de la ptychographie réside dans l'absence de limite de résolution et les contraintes moins rigides pour les matrices des spectrogrammes mesurés. Ces matrices n'ont pas besoin d'être carrées et les axes du délai et de la fréquence ne doivent pas non plus être la transformée de Fourier l'un de l'autre.

La technique FROSt a été démontrée pour la caractérisation d'impulsions de tout genre, du proche infrarouge au moyen infrarouge [141]. Comme plusieurs autres techniques, le FROSt a également été adapté pour des mesures en un seul tir, ce qui a pour avantage de permettre de comparer les impulsions tir à tir plutôt que d'avoir des données moyennées dans le temps [154].

Comme la technique FROSt n'implique aucune conversion de fréquences avec des cristaux non linéaires, elle permet de se détacher complètement des contraintes d'accord de phase. La largeur de bande spectrale des impulsions caractérisées est alors uniquement limitée par la transparence de l'échantillon solide photoexcité. Le FROSt permet donc de caractériser des impulsions à très large bande, pouvant s'étendre sur plus de deux octaves [155]. L'article 2 de cette thèse présente notamment la caractérisation du supercontinuum d'un OPA, en plus du signal et de l'*idler*. Nous montrons que le FROSt permet de caractériser des impulsions jusqu'à un taux de répétition de 500 kHz. La technique demeure donc pertinente pour la nouvelle génération de systèmes laser ytterbium qui opèrent à des taux de répétition beaucoup plus élevés que les lasers titane-saphir qui dominaient auparavant. Un autre avantage de cette technique basée sur des phénomènes linéaires est la possibilité de caractériser des impulsions de très faible énergie, avec comme seule contrainte la limite de détection du spectromètre. En outre, la technique FROSt fonctionne pour toute polarisation des impulsions, ce qui est particulièrement utile pour la caractérisation simultanée d'impulsions aux polarisations distinctes [156]. La précision de la technique FROSt pour mesurer la phase spectrale a également été démontrée jusqu'à 0,2 fs, ce qui correspond à

une variation de GDD d'environ 10 fs^2 dans l'air [157]. Le FROSt permet aussi de retrouver le signe de la phase de l'impulsion, contrairement au SHG-FROG. Enfin, la géométrie du montage FROSt en lui-même permet la caractérisation *in situ* des impulsions dans le cas d'expériences de type pompe-sonde, très courantes. Sachant que la transmission à travers tout élément optique peut modifier l'impulsion, le fait de n'avoir aucun élément additionnel pour la caractérisation est particulièrement intéressant pour les impulsions ultra-brèves. En somme, la technique FROSt est donc très versatile et bien adaptée pour la caractérisation des impulsions dans l'infrarouge moyen utilisées dans les expériences de spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés de cette thèse.

La principale contrainte du FROSt demeure la nécessité d'avoir une impulsion pompe suffisamment énergétique pour photoexciter l'échantillon solide et observer une chute de transmission. C'est néanmoins le cas dans la majorité des laboratoires d'optiques non linéaires.

3.4 Autres techniques de caractérisation pour l'infrarouge moyen

Il existe désormais un nombre tant impressionnant de techniques de caractérisation qu'il est presque impossible d'en faire une liste exhaustive. Cette section a pour but de présenter deux techniques populaires alternatives au SHG-FROG et au FROSt qui s'appliquent à l'infrarouge moyen : le balayage de dispersion (d-scan) et l'échantillonnage électro-optique (EOS). Comme mentionné à plusieurs reprises, il s'agit d'une gamme spectrale importante dans cette thèse et elle pose plusieurs défis pour la caractérisation : la largeur spectrale des impulsions et la difficulté d'accord de phase associée ainsi que la faible énergie des impulsions.

Balayage de dispersion (d-scan) : Le principe du d-scan consiste à faire varier graduellement le *chirp* de l'impulsion à caractériser à l'aide de lames de matériaux dispersifs tout en mesurant le spectre du signal de second harmonique généré après ces matériaux dispersifs [135]. Ainsi, plutôt que de faire varier un délai comme pour le FROSt ou le FROG, c'est la dispersion qui change. La phase et l'intensité de l'impulsion sont extraites de la trace d-scan résultante grâce à un algorithme de reconstruction comparable à ceux des autres techniques. Le principal avantage du d-scan est le fait qu'il puisse s'intégrer directement dans le compresseur d'un système laser.

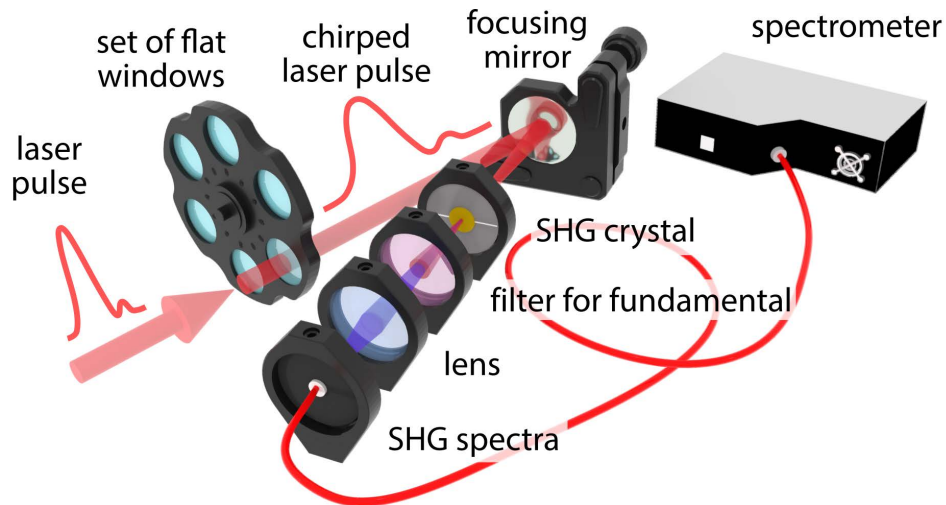


Figure 3.6 Montage de la technique de d-scan discret

Schéma d'un montage de d-scan discret pour la caractérisation d'une impulsion ultra-brève. L'impulsion est transmise à travers des fenêtres de différentes épaisseurs. L'impulsion *chirpée* est ensuite focalisée dans un cristal pour la génération de second harmonique et le spectre de SHG filtré est mesuré à l'aide d'un spectromètre en fonction de l'épaisseur de matériau dispersif (Figure 1. *Schematic of the simplified dispersion scan setup used for measuring few-cycle laser pulses at 3 and 10 μm , tirée de [23]*).

Récemment, une version simplifiée discrète du d-scan a été développée [23]. Un schéma du montage du d-scan discret est présenté dans la Figure 3.6. La seule différence avec le d-scan classique est la variation discrète de la dispersion de l'impulsion à caractériser. Ainsi, un nombre discret (typiquement entre 5 et 10) de fenêtres de différentes épaisseurs d'un même matériau sont ajoutées successivement dans le faisceau. L'impulsion *chirpée* est ensuite propagée dans un cristal non linéaire de SHG. Le spectre de SHG est enregistré pour chacune des fenêtres ajoutées et l'impulsion est reconstruite à l'aide de l'algorithme universel COPRA (*common pulse retrieval algorithm*) [158]. Des impulsions ultra-brèves dans l'infrarouge moyen jusqu'à 10 μm ont été caractérisées à l'aide de cette technique. Le montage de cette technique est relativement simple, bien que l'accord de phase pour la SHG reste délicat et ne permette pas la caractérisation d'impulsions d'aussi large bande spectrale que le FROSt.

Échantillonnage électro-optique (EOS) : L'EOS est une technique typiquement utilisée pour la caractérisation d'impulsions dans le domaine des térahertz [138, 139]. Elle se base sur l'effet Pockels, un phénomène non linéaire d'ordre 2 brièvement présenté dans le chapitre 2, qui survient lorsque l'indice de réfraction d'un milieu varie proportionnellement au champ électrique appliqué. Pour caractériser une impulsion donnée, une seconde impulsion d'échantillonnage (parfois appelée sonde ou impulsion de référence) est requise. L'impulsion à caractériser est focalisée sur un cristal, à la même position que l'impulsion d'échantillonnage. La modulation électro-optique est ensuite détectée par une paire de photodiodes balancées en variant le délai

entre la sonde et l'impulsion à caractériser. Cela permet de mesurer directement le champ électrique de l'impulsion, sans avoir recours à des détecteurs ultrarapides. Le spectre peut ensuite être obtenu par la transformée de Fourier du champ. L'échantillonnage électro-optique représente donc une méthode de choix pour la caractérisation complète d'impulsions dans le MIR [159-161].

L'EOS requiert la stabilité de la phase porteuse-enveloppe (CEP) de l'impulsion à caractériser, qui ne peut varier pendant la mesure. Il existe une autre importante contrainte à cette technique : le fait que l'impulsion d'échantillonnage doive généralement être plus courte qu'un cycle optique de l'impulsion à caractériser. Cependant, l'EOS a été démontré en 2008 pour la caractérisation d'impulsions centrées à $2,2 \mu\text{m}$ (135 THz) avec des impulsions d'échantillonnage de 8 fs, soit du même ordre de grandeur que le cycle optique [162]. Plus récemment encore, des impulsions dans le NIR centrées à $1,2 \mu\text{m}$ (230 THz) ont été caractérisées par EOS à l'aide d'impulsions d'échantillonnage de 5 fs [140]. Les limites en longueur d'onde continuent donc à être repoussées d'année en année.

4 ÉTUDE DE MATÉRIAUX FORTEMENT CORRÉLÉS – CAS DU DIOXYDE DE VANADIUM

Dans les chapitres précédents, nous avons abordé la génération puis la caractérisation des impulsions laser ultra-brèves. Dans ce nouveau chapitre, nous explorerons les applications de ces impulsions, qui ouvrent la porte à un univers de dynamiques microscopiques ultrarapides dans la matière. Ces phénomènes se déploient à l'échelle de la picoseconde et de la femtoseconde, voire plus courte encore.

Nous approfondirons ces concepts en les appliquant à l'étude de matériaux fortement corrélés à l'échelle ultrarapide, en nous concentrant plus précisément sur le dioxyde de vanadium (VO_2). Avant d'entrer dans les détails des propriétés et des particularités du VO_2 , nous effectuerons un bref survol des techniques classiques et émergentes pour l'étude des matériaux à l'échelle ultrarapide, en commençant par la famille des techniques pompe-sonde.

4.1 Les techniques pompe-sonde

Une grande majorité des expériences résolues en temps reposent sur la technique pompe-sonde. Cette technique, qui peut être plus justement qualifiée de famille de techniques, est schématisée à la Figure 4.1 et exploite les propriétés des impulsions laser ultra-brèves afin de mesurer des phénomènes dynamiques à des échelles de temps extrêmement courtes dans la matière [28].

Un montage pompe-sonde typique est constitué de deux bras : la pompe (en vert sur le schéma) et la sonde (en rouge sur le schéma). Une première impulsion laser, la pompe, sert à exciter le système à l'étude, un échantillon d'un matériau. L'intensité de la pompe doit être suffisante pour y induire un changement, mais pas trop élevée pour que le système puisse revenir à l'équilibre par la suite. Après un certain délai $\Delta\tau$, une seconde impulsion laser, la sonde, permet de mesurer l'état du système à un moment donné suite à l'excitation. Pour ce faire, le signal transmis ou réfléchi de la sonde après le matériau est mesuré à l'aide d'un détecteur (photodiode, spectromètre, etc.) ; le signal de la pompe est généralement filtré avant le détecteur. L'intensité de l'impulsion sonde demeure significativement plus faible que celle de la pompe, afin qu'elle n'induisse aucun effet qui pourrait s'ajouter à celui de la pompe. Comme son nom l'indique, elle ne fait que sonder le système, sans le perturber.

Le signal de la sonde est mesuré successivement pour différents délais pompe-sonde, permettant de sonder l'état du système excité à divers moments. Le délai entre la pompe et la sonde est

facilement contrôlé en ajustant la longueur du trajet optique d'un des deux bras à l'aide d'une ligne à délai.

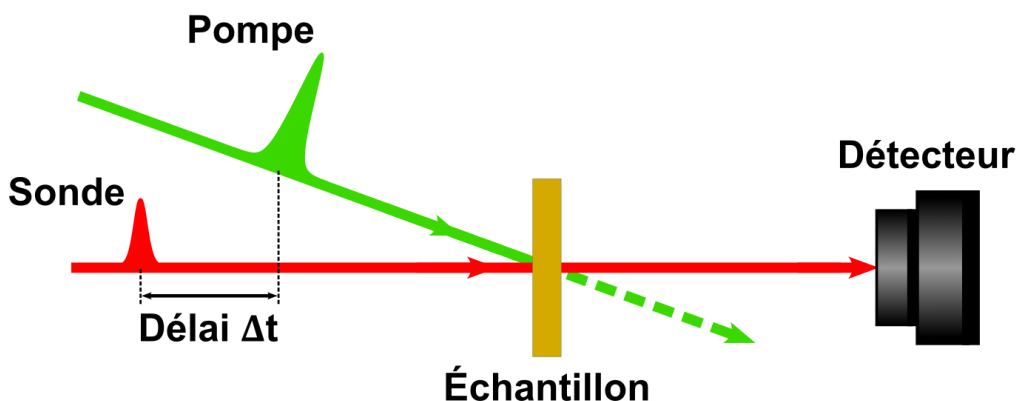


Figure 4.1 Schéma de la technique pompe-sonde

Représentation d'une impulsion pompe intense, en vert, qui excite un échantillon, suivie d'une impulsion sonde, en rouge, après un délai Δt . L'impulsion sonde transmise est mesurée à l'aide d'un détecteur à chaque délai et la pompe transmise est filtrée.

Ce n'est donc pas le temps de réponse du détecteur qui limite la résolution temporelle de la mesure, mais plutôt la durée des impulsions pompe et sonde. Ainsi, l'idéal est d'avoir une impulsion pompe suffisamment courte pour que l'excitation du système soit presque instantanée avant que l'impulsion sonde n'arrive. Sinon, lorsque les impulsions pompe et sonde se chevauchent temporellement, un processus complexe de déconvolution peut être nécessaire pour interpréter correctement les résultats. En ce qui concerne l'impulsion sonde, plus les phénomènes étudiés sont rapides, plus elle doit être courte puisqu'il sera impossible de résoudre des phénomènes plus courts que l'impulsion elle-même.

On peut comparer une mesure pompe-sonde à un film, où chaque image correspond à une mesure de la sonde à un délai donné. Plus l'intervalle de temps entre chaque mesure de la sonde est court, meilleure sera la résolution temporelle de la dynamique observée. De la même manière, plus le nombre d'images par seconde est élevé dans un film, plus sa fluidité est garantie et il est possible de le ralentir pour examiner chaque mouvement. On peut imaginer un tour de magie filmé : avec un nombre élevé d'images par seconde, il devient possible de ralentir suffisamment la vidéo pour déceler les mouvements rapides du magicien et ainsi percer ses secrets. C'est la même chose pour les mouvements ultrarapides de la matière : la méthode pompe-sonde révèle une multitude de phénomènes dynamiques qui seraient autrement imperceptibles, car beaucoup trop rapides pour les instruments de mesure conventionnels.

Pour revenir aux longueurs d'onde de la pompe et de la sonde, elles sont choisies en fonction du système étudié. Par exemple, dans le cas d'un semi-conducteur, on peut vouloir exciter des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. On va donc choisir une longueur d'onde de pompe pour avoir des photons d'énergie suffisante par rapport à la bande interdite. Le choix de la longueur d'onde de sonde est souvent fonction de la transmission du matériau étudié.

L'importance des techniques pompe-sonde réside donc dans leur capacité à sonder les changements transitoires des états électroniques, vibrationnels et structuraux de la matière avec une résolution temporelle qui peut atteindre quelques femtosecondes. La Figure 4.2 présente différentes dynamiques ultrarapides dans la matière avec les échelles de temps auxquelles elle se produisent. Par exemple, la diffusion électron-électron ou la relaxation de paires électron-trou sont des processus qui se déroulent à l'échelle des femtosecondes, alors que la diffusion thermique s'étale plutôt sur des picosecondes, voire des nanosecondes. Il est important de noter qu'il ne s'agit pas d'une échelle très précise, mais elle permet d'avoir un certain ordre de grandeur pour comparer les différents processus.

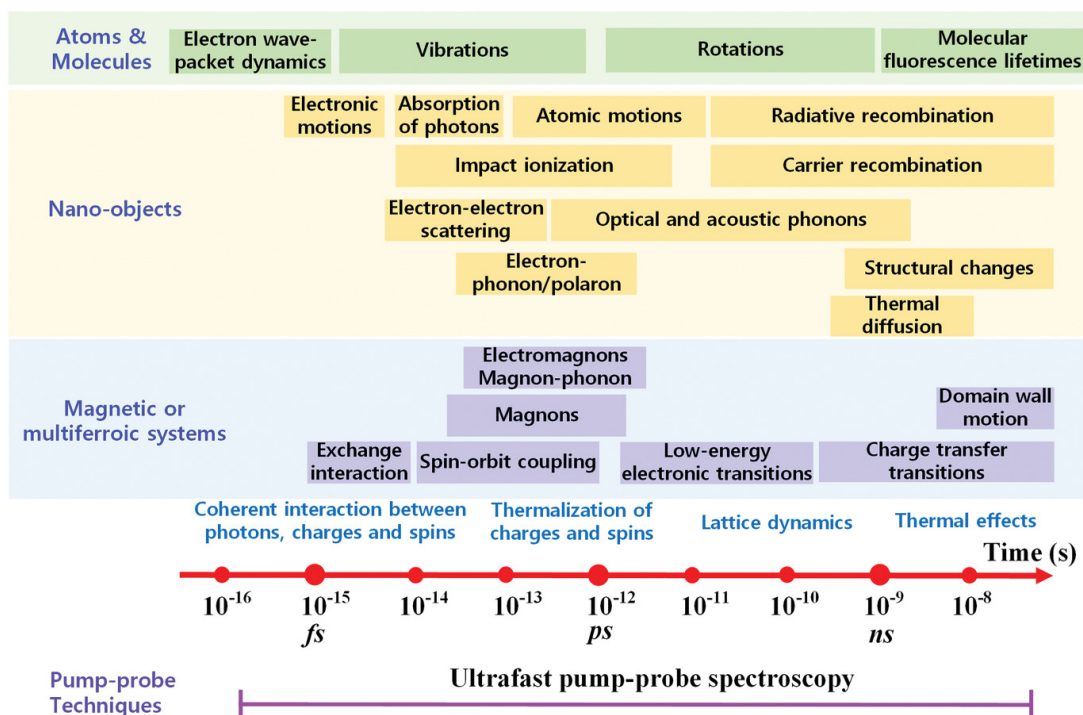


Figure 4.2 Échelle de temps ultrarapide dans la matière

Échelles de temps auxquelles se déroulent différents processus dans la matière, des femtosecondes aux nanosecondes (Figure 2. *Timescale of ultrafast dynamics in atoms, molecules, nano-objects, and magnetic or multiferroic systems* tirée de [163] sous la licence [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Afin d'étudier ces différents phénomènes ultrarapides, les techniques pompe-sonde peuvent être adaptées sous diverses formes : mesures de transmissivité résolue en temps, de réflectivité résolue en temps, d'absorption transitoire et de spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés, par exemple. Nous aborderons dans la prochaine section le cas particulier d'un matériau fortement corrélé, le dioxyde de vanadium, et les techniques ultrarapides qui permettent de sonder ses propriétés particulières.

4.2 Transition de phase d'isolant à métal

Les systèmes fortement corrélés comme le VO_2 sont des matériaux dans lesquels les interactions entre électrons sont si fortes qu'elles modifient de manière significative leurs propriétés, souvent d'une façon que les modèles conventionnels de bandes électroniques ne peuvent pas prédire. Ces matériaux montrent des comportements particuliers et sont très sensibles aux variations de température, de pression ou de champ magnétique. La supraconductivité, le magnétisme et les transitions métal-isolant sont des exemples de propriétés qui émergent de cette forte corrélation entre les électrons [18]. Le terme « matériau quantique » est parfois employé pour désigner de manière générale ces matériaux dont les propriétés ne peuvent être décrites adéquatement à l'échelle macroscopique sans prendre en compte les effets quantiques [17].

4.2.1 Propriétés du VO_2

Le VO_2 est un matériau qui suscite beaucoup d'intérêt pour ses propriétés exotiques. Dès la fin des années 50, des travaux de Morin mettent en lumière la transition de phase d'isolant à métal du VO_2 lorsqu'il est chauffé au-dessus de ~ 340 K (~ 67 °C) [164]. Roach et Balberg montrent en 1971 qu'il est également possible d'induire cette transition par photoexcitation, en illuminant le VO_2 localement avec des impulsions laser [165]. On parle toujours de transition d'isolant à métal (IMT, *insulator-to-metal transition*) par convention, mais transition de semi-conducteur à métal serait plus juste. À température ambiante, le VO_2 a une structure monoclinique (M_1) et présente un arrangement électronique caractéristique d'un semi-conducteur, avec une bande interdite de $\sim 0,68$ eV. Cet état appelé monoclinique isolant M_1 est représenté schématiquement au centre de la Figure 4.3. Lorsque le VO_2 est chauffé ou excité optiquement, il passe à une structure cristalline rutile (R) avec un comportement électronique typique d'un métal, alors que sa bande interdite disparaît et sa conductivité augmente de jusqu'à cinq ordres de grandeur. La portion de gauche de la Figure 4.3 montre l'état rutile métallique R , avec une structure ordonnée le long de l'axe vanadium-vanadium.

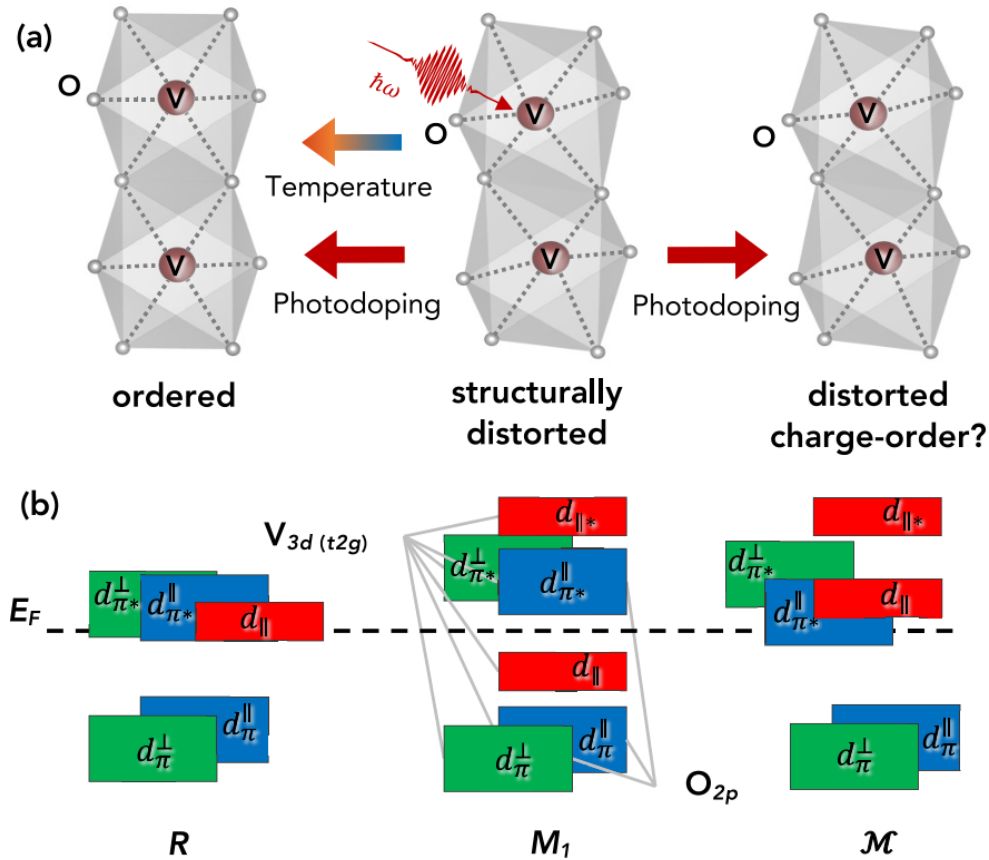


Figure 4.3 Schéma des phases du VO₂

a) Représentation schématique des changements dans la structure cristalline du VO₂ lors de la transition de phase d'isolant à métal induite thermiquement ou optiquement, par photoexcitation. (b) Diagrammes de bandes d'énergie des trois phases du VO₂. Pour la phase M₁, on observe une bande interdite entre les bandes d_{\parallel} et d_{\parallel}^* , alors que ces bandes se superposent au niveau de Fermi dans la phase R. Le niveau de Fermi E_F est représenté par une ligne pointillée. Dans le cas de la phase M, décrite à la section suivante, il y a un recouvrement partiel des bandes d_{\parallel} et d_{\parallel}^* au niveau de Fermi (Figure 1. *Atomic and band structure of the VO₂ IMT* tirée de [27] sous la licence [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Depuis la découverte de l'IMT de VO₂, sa nature et les mécanismes physiques à son origine ont été au centre de plusieurs études et ne font pas tout à fait consensus dans la communauté scientifique [16, 20, 166]. D'un côté, le modèle de Mott-Hubbard avance que la forte corrélation électron-électron dans le VO₂ est à l'origine de l'état isolant et que c'est le réarrangement de ces électrons qui entraîne la disparition de la bande interdite et déclenche donc l'IMT [167, 168]. De l'autre côté, le modèle de Peierls s'appuie plutôt sur les interactions électrons-phonons pour expliquer l'IMT [169]. Ces interactions modifieraient la structure de la maille cristalline du VO₂, déclenchant l'IMT. De façon simplifiée, cela se résume à déterminer ce qui se produit d'abord lors de l'IMT : le changement de la structure cristalline (interactions électrons-phonons) ou les transferts de charge (interactions électrons-électrons).

Selon la théorie de Mott-Hubbard, la transition devrait être quasi instantanée. Dans la théorie de Peierls, au contraire, l'échelle de temps à laquelle se produit la transition est significativement plus longue. En effet, l'énergie des photons augmente d'abord la température électronique puis cette énergie est redistribuée au réseau sous forme de vibrations, ou phonons, responsables du changement de structure cristalline. Des expériences de Cavalleri *et al.* en 2004 établissent à 80 fs le temps de réponse de la transition d'isolant à métal du VO₂, une échelle de temps qui semble concorder avec le modèle de Peierls [170]. Cependant, plusieurs études ultérieures tendent plutôt à appuyer le modèle de Mott-Hubbard puisque l'IMT dans le VO₂ est détectée de façon quasi instantanée [171-174]. La bande interdite disparaît dans un temps limité par la durée d'impulsion du laser d'excitation.

4.2.2 Survol des techniques ultrarapides de caractérisation

Une multitude de techniques spectroscopiques avancées ont été mises en œuvre pour étudier les dynamiques ultrarapides dans le VO₂, entre autres la spectroscopie optique résolue en temps [170-172, 175], la spectroscopie photoélectronique résolue en temps [173, 176], la spectroscopie XUV d'absorption transitoire [177] et la diffraction d'électrons ultrarapide (UED, *ultrafast electron diffraction*) [20, 166, 178, 179].

Cette dernière technique est particulièrement intéressante puisque des résultats obtenus par UED par Morrison *et al.* ont révélé l'existence d'un nouvel état métastable de VO₂, la phase monoclinique métallique \mathcal{M} , accessible uniquement via la photoexcitation [20]. Encore une fois, ces résultats tendent à confirmer le modèle de Mott-Hubbard. Pour des fluences de pompe faibles ($\lesssim 9 \text{ mJ cm}^{-2}$), une chute de transmissivité dans l'infrarouge est mesurée, comme l'on s'y attend, indiquant que le VO₂ est devenu métallique. Cependant, étonnamment, ils ne notent aucun changement dans les pics de diffraction par rapport à la phase monoclinique isolante M_1 . Pour des fluences plus élevées que 9 mJ cm^{-2} , des indicateurs de la transition d'une fraction de VO₂ à la phase rutile commencent à être observés. Il semble donc y avoir une preuve de l'existence d'un état monoclinique métastable aux propriétés électroniques métalliques, \mathcal{M} . Cet état monoclinique métallique \mathcal{M} accessible uniquement en pompant optiquement le VO₂ vient donc compléter la Figure 4.3, à droite. La transition de l'état M_1 vers \mathcal{M} se produit à des fluences de pompe faibles tandis que la transition de l'état M_1 vers R apparaît à des fluences de pompe élevées. Dans le cas d'impulsions de pompe centrées à 800 nm, le seuil de fluence est établi à environ $3,5 \text{ mJ cm}^{-2}$ pour la transition de M_1 à \mathcal{M} et à environ $7,5 \text{ mJ cm}^{-2}$ pour celle de M_1 à R . Ces valeurs de fluence donnent un ordre de grandeur, mais ne sont pas particulièrement précises

et dépendent de plusieurs facteurs. L'UED combine la spectroscopie et la diffraction d'électrons pour une caractérisation complète des dynamiques dans les matériaux solides avec grande résolution temporelle. Malgré tout, elle demeure une technique plutôt complexe qui nécessite de placer une grande partie du montage, incluant l'échantillon, dans une chambre à vide.

La génération d'harmoniques d'ordres élevés (GHOE) dans les solides représente une avenue intéressante pour mieux comprendre la transition isolant-métal du VO_2 . Comme nous l'avons vu dans la section 2.5 du chapitre 2, la GHOE est intrinsèquement sensible aux changements dans la structure électronique des solides. Récemment, des travaux de Wang *et al.* ont montré pour la première fois les effets de la photoexcitation de porteurs de charge sur la génération d'harmoniques [180]. Ils ont mesuré la GHOE à partir d'un fondamental (la sonde) à $3,5 \mu\text{m}$ dans un solide semi-conducteur, le ZnO, tout en pompant le matériau à 400 nm . La pompe avait pour rôle de faire varier la densité des porteurs de charge dans les bandes de valence et de conduction. Plus spécifiquement, la pompe a été utilisée pour photoexciter une quantité excessive de porteurs de charges. En mesurant le spectre d'harmoniques en fonction du délai pompe-sonde, ils ont observé une chute des harmoniques presque instantanée quand l'échantillon est pompé, sans récupération du signal sur une échelle de 10 ps . Cela peut s'expliquer par le fait que saturer la bande de conduction d'électrons (et la bande de valence de trous) empêche le processus de GHOE. En effet, la première étape de la GHOE consiste à photoexciter des électrons vers la bande de conduction, tel qu'expliqué à la section précédente. S'il y a moins d'électrons disponibles dans la bande de valence, le signal harmonique va nécessairement chuter radicalement. Il s'agit d'une démonstration de la sensibilité de la GHOE aux changements de distribution des électrons entre les bandes.

Les expériences démontrant que les harmoniques d'ordres élevés permettent de suivre en temps réel de manière indirecte l'IMT du VO_2 sont présentées dans l'article 3 de cette thèse. Pour ce faire, des harmoniques sont générées à partir d'un faisceau fondamental dans le MIR et des impulsions pompe photoexcitent la transition de phase du VO_2 . Une fois la technique démontrée, nous avons poussé l'étude plus loin pour examiner l'influence de la longueur d'onde de photoexcitation du VO_2 , encore une fois à l'aide de la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés. Nous avons également confirmé que les harmoniques constituent une sonde universelle en comparant le comportement d'harmoniques générés à différentes longueurs d'onde. Ces résultats sont présentés au chapitre 88.

4.3 Diffraction par rayons X (XRD)

Dans les sections précédentes, plusieurs techniques optiques permettant d'étudier les dynamiques dans les matériaux solides ont été présentées. Au-delà de ces techniques complexes, il existe également des méthodes de caractérisation plus conventionnelles mais non moins utiles. Elles sont notamment essentielles afin de valider l'intégrité des échantillons, puisque plusieurs techniques ultrarapides donnent de l'information indirecte sur les propriétés des matériaux. La diffraction par rayons X (XRD, de l'anglais *X-ray diffraction*) est l'une des techniques les plus courantes pour la caractérisation structurale d'échantillons cristallins. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la XRD peut être particulièrement puissante lorsque combinée à un montage pompe-sonde comme dans le cas de l'UED.

Dans le cadre de cette thèse, elle est utile à deux fins : la caractérisation structurale de chaque échantillon avant les mesures résolues en temps et l'identification précise de l'orientation des axes cristallins du VO₂ par rapport à la surface de l'échantillon. Les travaux de Morrison *et al.* ont mis en lumière la possibilité que la phase monoclinique métastable \mathcal{M} du VO₂ soit métallique selon une seule direction du cristal, l'axe *c* rutile [20]. Ce dernier correspond à la direction [100] et est équivalent à l'axe *a* monoclinique. Afin de simplifier les mesures de XRD, l'indexation des plans et des orientations est toujours déterminée selon la phase rutile, même si l'échantillon est dans la phase monoclinique à température ambiante. En effet, bien que la construction de la maille monoclinique soit drastiquement différente de celle rutile, la position réelle des atomes du VO₂ varie très peu en pratique entre les deux phases. L'identification de l'axe *c* permettra de sonder la transition de phase en fonction de l'orientation du VO₂ grâce à la spectroscopie d'harmoniques en examinant les variations dans la suppression des harmoniques.

Les principes de la XRD peuvent être expliqués très simplement à l'aide du schéma de la Figure 4.4. Un cristal, c'est-à-dire un matériau dont les atomes forment un arrangement périodique, est illuminé par un faisceau incident. Lorsque la longueur d'onde de ce faisceau est du même ordre de grandeur que l'espacement entre les plans atomiques du cristal, soit quelques ångströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), le faisceau peut être diffracté par les atomes. C'est le cas des rayons X, dont la longueur d'onde varie de 0,01 nm à 10 nm (0,1 Å à 100 Å) [181].

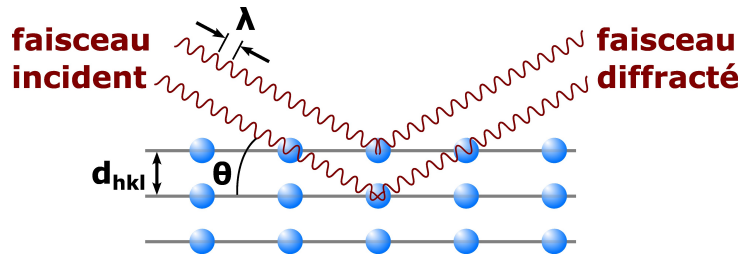


Figure 4.4 Schéma de principe de la diffraction par rayons X

Schéma de la diffraction par rayons X (XRD) montrant les couches d'atomes d'un cristal séparées entre elles par une distance inter-réticulaire d_{hkl} . Le faisceau de rayons X à la longueur d'onde λ illumine le cristal à un angle incident de $90^\circ - \theta$ puis est diffracté au même angle.

Lorsqu'un rayon X rencontre un atome, mais que son énergie n'est pas suffisante pour arracher des électrons, l'énergie est plutôt absorbée par les électrons entourant le noyau puis réémise sous forme de rayons X de la même longueur d'onde. Il s'agit d'une diffusion élastique, qui mène à la diffraction des rayons X.

La Figure 4.4 illustre des plans réticulaires de la famille (hkl), des couches d'atomes parallèles dans un cristal donné. Les plans consécutifs sont séparés les uns des autres par une distance d_{hkl} et le faisceau de rayons X a un angle d'incidence avec cette famille de plan correspondant à $90^\circ - \theta$. Les rayons X sont diffractés par les atomes dans la direction spéculaire ($90^\circ - \theta$ également). Ces rayons X vont interférer constructivement à certains angles d'incidence spécifiques, lorsque la différence de chemin parcouru entre les rayons X diffractés par une couche et la suivante est un multiple entier de la longueur d'onde. Cette condition peut être réécrite sous la forme de l'équation (4.1), connue sous le nom de loi de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

n est un nombre entier qui correspond à l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} est la distance entre 2 plans de la famille (hkl) et θ est l'angle entre un plan (hkl) et le faisceau incident. Cette équation est valide pour toutes les couches d'atomes également espacées. Comme les rayons X pénètrent profondément dans la matière, un grand nombre de couches contribue à l'intensité du signal de diffraction. La XRD permet donc d'identifier l'orientation des plans cristallins d'un solide, relativement à l'angle des rayons X incidents [181].

En pratique, l'échantillon à caractériser est placé au centre de l'appareil de XRD et illuminé par un faisceau de rayons X monochromatique à un angle θ , comme dans le schéma de la Figure 4.5 (a). Les rayons X diffractés par l'échantillon sont collectés par un détecteur placé à un angle 2θ par rapport au faisceau incident. Le tube de rayons X demeure fixe pendant que l'échantillon

et le détecteur tournent de manière synchronisée. Le résultat est une série de pics de diffractions d'intensités différentes à différents angles de mesure, correspondant chacun à un plan cristallographique du matériau étudié.

Dans le cas d'un scan $\theta - 2\theta$, désigné sous le nom de configuration Bragg-Brentano, les pics de diffraction mesurés par le détecteur en fonction de l'angle correspondent aux familles de plan qui sont parallèles à la surface de l'échantillon. La Figure 4.5 (b) montre le spectre de XRD obtenu lors du scan $\theta - 2\theta$ d'un de nos échantillons de couches minces de VO_2 déposées sur un substrat de saphir orienté selon l'axe r ($r\text{-Al}_2\text{O}_3$). Ainsi, on observe d'abord un pic de diffraction provenant du substrat à environ 25° , qui correspond au plan r du saphir, d'indices (012). Le plan (011) du VO_2 est également identifié à environ 37° . Cela permet donc de confirmer que le VO_2 est déposé sur le substrat avec une orientation (011) [182]. De manière générale, les pics de diffraction aux plus petits angles correspondent aux plans qui ont les distances inter-réticulaires maximales. Quant à la largeur de chaque pic, elle dépend directement de la grandeur des cristallites. De plus, la présence d'un seul pic correspondant à un plan du VO_2 dans le scan $\theta - 2\theta$ confirme que l'échantillon est quasi monocristallin.

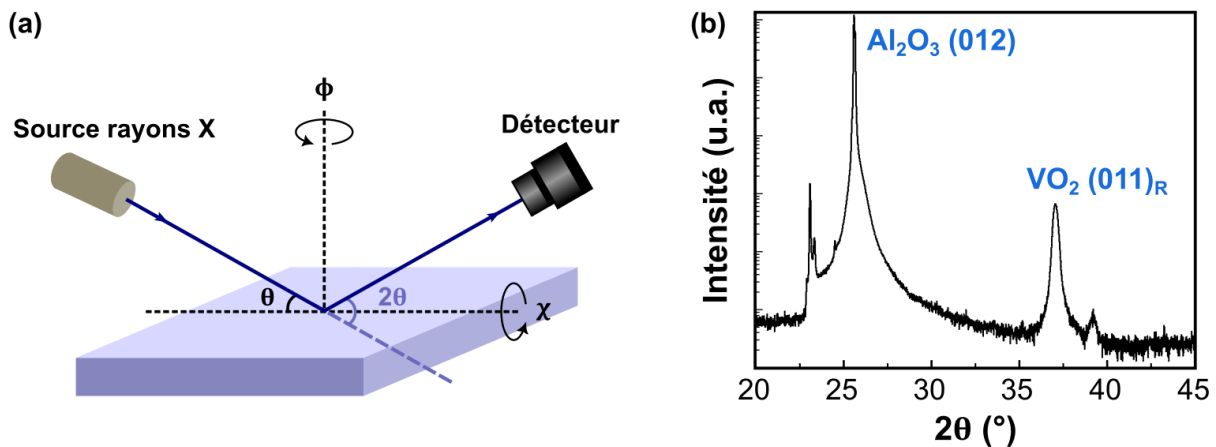


Figure 4.5 Schéma d'un appareil de diffraction par rayons X et scan $\theta - 2\theta$

(a) Dispositif expérimental pour les mesures XRD avec les différents angles de rotation (θ , Φ et χ) et (b) spectre typique de mesures XRD pour un scan $\theta - 2\theta$ de couches minces de VO_2 déposées sur un substrat de saphir.

Un scan azimutal ou scan Φ donne quant à lui de l'information sur les plans cristallographiques en angle par rapport à la surface de l'échantillon. Un point de référence est d'abord identifié sur l'échantillon (pour $\Phi = 0^\circ$), puisque le scan Φ est une mesure relative. Dans notre cas, on cherche à repérer la direction de l'axe c du VO_2 , qui correspond à la direction [001], perpendiculaire au plan (001). Pour ce faire, des simulations à l'aide du logiciel *CaRIne Crystallography* permettent d'identifier l'angle 2θ ainsi que le *tilt* de l'échantillon, à l'angle χ , pour lequel un scan azimutal

permettrait de détecter le plan (001). Une fois ces deux angles fixés, un scan de XRD en faisant varier l'angle Φ est effectué. La Figure 4.6 (a) présente le spectre de XRD obtenu. Pour des angles $2\theta = 65^\circ$ et $\chi = 32^\circ$, le plan (001) est mesuré à un angle $\Phi = 131^\circ$ (pic rouge) par rapport à la référence $\Phi = 0^\circ$ identifiée au préalable (voir la Figure 4.6 (b)). Un scan azimutal à des angles très similaires, $2\theta = 68^\circ$ et $\chi = 32^\circ$, est présenté en noir sur la Figure 4.6 (a) et met en évidence la présence d'un pic de diffraction du substrat à $\Phi = 131^\circ$ également, correspondant au plan (100) du saphir. Cela confirme la croissance épitaxiale des couches minces du VO_2 sur le substrat de saphir.

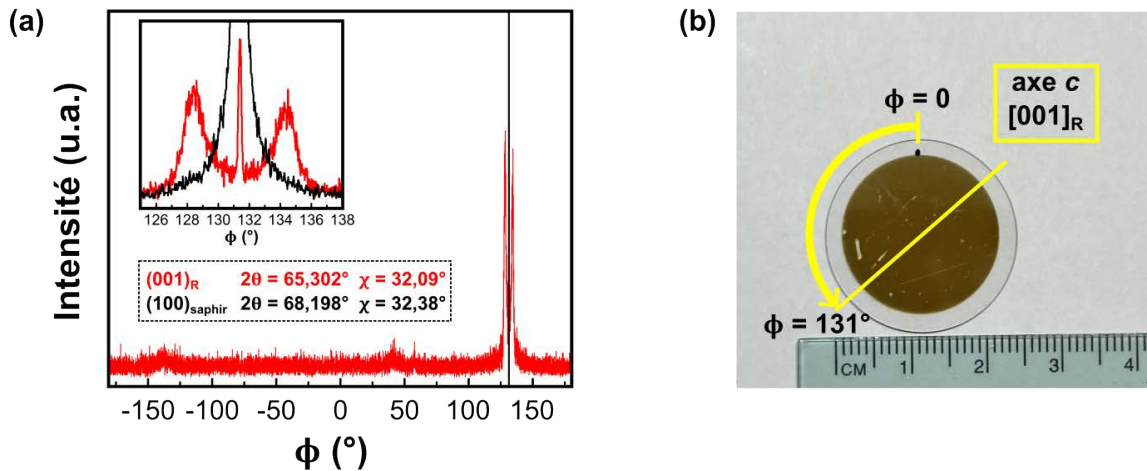


Figure 4.6 Spectre de XRD obtenu pour un scan Φ du VO_2

(a) Spectre de XRD obtenu pour un scan Φ du VO_2 . Le spectre rouge montre le pic de diffraction correspondant au plan (001) du VO_2 et le spectre noir, le plan (100) du substrat de saphir. (b) Identification de l'axe c dans la direction [001] perpendiculaire au plan (001) directement sur un échantillon de VO_2 .

En combinant les scans $\theta - 2\theta$ et Φ , il est donc possible d'identifier précisément la position des axes cristallographiques du VO_2 . La Figure 4.6 (b) montre la direction de l'axe c , perpendiculaire au plan (001), sur un échantillon de VO_2 . Cette méthodologie pourra donc être appliquée pour la préparation aux mesures de spectroscopie d'harmoniques résolues en angle. Ainsi, afin que l'axe c soit orienté selon le même axe que le faisceau laser incident, l'échantillon devra être tourné dans le plan selon un angle de $\Phi = 131^\circ$ puis subir un *tilt* de $\chi = 32^\circ$.

4.4 Fabrication des échantillons de VO_2

Les échantillons de VO_2 utilisés pour les expériences de cette thèse sont tous fabriqués par le groupe du Prof. Mohamed Chaker au Laboratoire de Micro- et Nanofabrication (LMN) de l'INRS. Les couches minces de VO_2 sont déposées par ablation laser pulsé (PLD, de l'anglais *pulsed*

laser deposition), une technique de dépôt physique en phase vapeur [183]. Un laser pulsé de haute intensité est focalisé sur une cible solide ou liquide. L'énergie transmise par les radiations électromagnétiques entraîne la formation d'une plume plasma à la surface de la cible et de petites particules du matériau sont évaporées sur un substrat. L'ensemble du processus se déroule dans une chambre de dépôt sous vide ou avec un gaz réactif à faible pression. En contrôlant l'ensemble des paramètres de dépôt (température, pression, distance entre la cible et le substrat, etc.), il est possible d'obtenir un échantillon uniforme avec les propriétés voulues (composition, épaisseur, rugosité, etc.). En règle générale, une température plus élevée sur le substrat entraîne la formation de couches cristallines tandis qu'une température plus faible mène à des échantillons amorphes. Cette technique de dépôt est relativement lente, mais permet la synthèse de couches minces de qualité, avec un contrôle plus fin sur l'épaisseur finale des couches. Dans le cas de nos échantillons de VO₂, la cible est constituée de vanadium métallique qui est ionisé par un laser à excimère KrF à 248 nm. Pour obtenir un oxyde, de l'oxygène à faible pression est maintenu dans l'enceinte pendant le dépôt. Le type de substrat choisi, du saphir orienté selon l'axe *r* (*r*-Al₂O₃), permet de favoriser la croissance épitaxiale des couches minces. Cela signifie qu'elles devraient croître en suivant l'orientation cristallographique du substrat et engendrer des échantillons quasi monocristallins. En outre, le saphir a une transmission élevée sur une large plage spectrale, de l'UV au MIR (environ 6 μm), ce qui est utile pour la mesure du signal harmonique en transmission.

5 ARTICLE 1 – GAZ MOLÉCULAIRES POUR LA COMPRESSION D'IMPULSIONS DANS DES FIBRES À CŒUR CREUX

Molecular gases for pulse compression in hollow core fibers

Gaz moléculaires pour la compression d'impulsions dans des fibres à cœur creux

Auteurs :

Elissa Haddad¹, Reza Safaei¹, Adrien Leblanc¹, Riccardo Piccoli¹, Young-Gyun Jeong¹, Heide Ibrahim¹, Bruno E. Schmidt², Roberto Morandotti^{1,3,4}, Luca Razzari¹, François Légaré¹ et Philippe Lassonde¹

¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Énergie Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

²few-cycle Inc., 2890 Rue de Beaurivage, Montréal, Québec, H1L 5W5, Canada

³ITMO University, St. Petersburg 199034, Russie

⁴Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, Sichuan, Chine

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Article publié le 14 septembre 2018 dans la revue Optics Express, volume 26, numéro 19.

DOI : 10.1364/OE.26.025426

Contribution des auteurs :

Adrien Leblanc, François Légaré et Philippe Lassonde ont élaboré les expériences à partir de résultats observés lors de précédentes campagnes expérimentales.

Elissa Haddad, Reza Safaei et Philippe Lassonde ont réalisé les expériences de compression d'impulsions du laser titane-saphir avec la fibre à cœur creux rigide. Ils ont mis en place la fibre à cœur creux avec différents gaz dans une configuration de pression différentielle, puis le montage de compression et de caractérisation des impulsions laser en sortie de la fibre.

Riccardo Piccoli et Young-Gyun Jeong ont participé aux expériences de compression d'impulsions du laser ytterbium (Yb:KGW) en installant la fibre à cœur creux flexible de 6 m en sortie du laser. Ils ont ensuite aidé Elissa Haddad, Reza Safaei et Philippe Lassonde pour l'installation du montage de pression statique et pour la prise de mesures.

Bruno E. Schmidt de la compagnie few-cycle Inc. a fourni la fibre flexible de 6 m et a contribué à l'interprétation des résultats, puisqu'il possède une grande expertise avec les fibres.

Elissa Haddad et Philippe Lassonde ont analysé les résultats avec le soutien de Reza Safaei. Elissa Haddad a été chargée de la rédaction du manuscrit, avec une aide particulière de Heide Ibrahim, François Légaré et Philippe Lassonde.

Tous les coauteurs ont offert leur soutien pour la rédaction et ont contribué à la révision du manuscrit.

Roberto Morandotti, Luca Razzari, François Légaré et Philippe Lassonde ont supervisé le projet dans son ensemble.

5.1 Abstract

We introduce hydrofluorocarbon molecules as an alternative medium to noble gases with low ionization potential like krypton or xenon to compress ultrashort pulses of relatively low energy in a conventional hollow core fiber with subsequent dispersion compensation. Spectral broadening of pulses from two different laser systems exceeded those achieved with argon and krypton. Initially 40 fs, 800 nm, 120 μ J pulses were compressed to few optical cycles duration. With the same approach a compression factor of more than 10 was demonstrated for an ytterbium-based laser (1030 nm, 170 fs, 200 μ J) leading to 15.6 fs.

5.2 Introduction

Over the last decades, the quest to study light-matter interaction at increasingly short time scales and high intensities promoted the development of ultrashort laser sources and few-cycle pulses are now routinely generated. The generation of few-cycle pulses typically requires an external pulse compression stage due to the limited gain bandwidth of optical amplifiers, which restricts the shortest durations achievable directly from the laser system. One of the most common techniques consists in increasing the bandwidth through self-phase modulation (SPM) in a noble gas-filled hollow core fiber (HCF) followed by dispersion compensation, via e.g. chirped mirrors [184]. First introduced in 1996 by Nisoli *et al.* [15], this technique is now well-established and enables to compress pulses with a wide variety of parameters [41, 185-187].

More recently, there has been a rising interest for diode-pumped Ytterbium (Yb)-based laser systems. These lasers can work with very high repetition rates, generating amplified pulses of femtosecond duration [14, 188-191]. Their innovative geometries (thin-disk, slab, or fiber) allow operation at high average power by reducing thermal load, yet the bandwidth remains limited by the gain medium. Therefore, there is a real need for efficient compression techniques suitable for ultrashort pulses with lower energy, in the range of tens to hundreds of microjoules. Such lasers represent an ideal driver for generating coherent XUV with high flux through high-harmonic generation [14, 192, 193].

Kagomé-type hollow core photonic crystal fibers represent one approach to compress very low energy pulses delivered by high average power diode-pumped Yb-based laser systems. These micro-structured fibers enable compression of few microjoule pulses to sub-10 fs duration and can even be designed to support higher energies [194-198]. Despite major progresses, it remains nonetheless challenging to use these fibers [199]. An alternative to these rather complex Kagomé

fibers lies in the use of low ionization potential (IP) noble gases, like krypton and xenon, in traditional hollow core fibers [190, 200-203]. Simple HCFs can support both lower and higher energy pulses as well as being very versatile and robust. So far, the proposed technique has focused on noble gases, neglecting molecular gases because they are subjected to a delayed nonlinear response from the excitation of rotational or vibrational modes such as reported for SF₆ [204] or N₂ and O₂ [205].

In this article, we propose a distinct category of molecular gases, hydrofluorocarbons, to efficiently compress low-energy pulses using HCFs. These molecules represent a valuable alternative to rare gases like krypton and xenon. First, we demonstrate that nonlinear propagation of ultrashort pulses using hydrofluorocarbons results in similar spectra as for noble gases, despite the fact that they have a complex molecular structure in comparison with atoms. Then, with such a molecular gas, we achieve sub-20 fs post-compression starting from 200 μJ, 170 fs initial pulses of an ytterbium-doped potassium-gadolinium tungstate (Yb:KGW) amplified laser system.

5.3 Spectral broadening of the Ti:Sa laser pulses

First of all, we have investigated the spectral broadening evolution of ultrashort pulses under the nonlinear response of the targeted molecular gases using 40-fs-long pulses centered at 800 nm, at a repetition rate of 2.5 kHz delivered by a Ti:Sa laser system. As depicted in Figure 5.1, the pulses are focused in a 1 m long gas-filled rigid HCF of 250 μm core diameter to be spectrally broadened. To avoid perturbation of the beam coupling at the fiber input, vacuum is maintained in the entrance cell, as the setup is employed in a differential pressure configuration. The gas flows from the output (right) to the input of the HCF (left), where the vacuum pump is connected, thus creating a gradient of pressure. The pressure was measured using two digital pressure gauges (910 DualTrans, MKS) connected on both cells. The pressures reported in this paper correspond to the output cell pressure, while the entrance cell was maintained close to vacuum between 0.5 – 5 Torr, depending on the gas flow and pressure gradient. Throughout the measurements, the fiber transmission was around 60%.

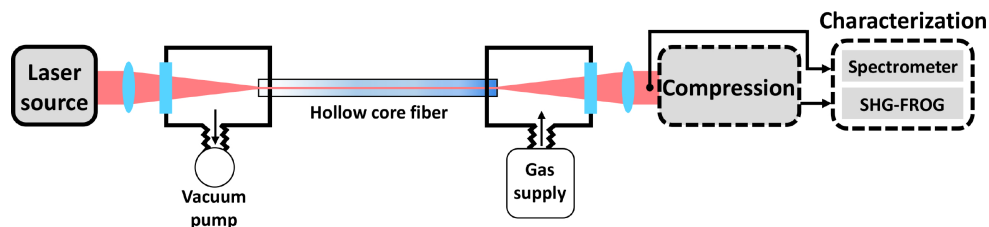


Figure 5.1 Schematic of the experimental setup

Schematic of the experimental setup (from left to right): spectral broadening in the gas-filled HCF followed by the compression stage and the characterization of the output pulses.

The spectral broadening upon propagation in the HCF was studied for three molecular gases: 1,1-difluoroethane ($C_2H_4F_2$, also known as R152a), 1,1,1,2-tetrafluoroethane ($C_2H_2F_4$, also known as R134a), and ethylene (C_2H_4), a small hydrocarbon molecule. These gases have relatively low IPs (see Tableau 5.1), and are therefore expected to exhibit high polarizabilities and suitable nonlinear responses for pulse compression at low input pulse energies. In parallel, reference measurements were taken for two atomic gases, argon and krypton. The spectral broadening at different input pulse energies as a function of gas pressure was characterized before the compression stage using a spectrometer (HR4000, Ocean Optics).

Figure 5.2(a) and Figure 5.2(b) present typical spectra measured after the nonlinear propagation through the gas-filled HCF. The initial spectrum is shown in shaded grey. The angular frequency axis is provided for visualization purposes only, as the spectra were measured with respect to the wavelength. In Figure 5.2(a), energy and pressure parameters were chosen to obtain broadened spectra with equal bandwidth for each gas. As observed in Figure 5.2(a), the broadened spectra extend from the visible to the near infrared (550 nm to 950 nm) over approximately 400 nm, corresponding to a broadening factor of 5. In comparison, the initial spectrum has a spectral width of 80 nm, extending from 750 nm to 830 nm and centered around 790 nm. Also in Figure 5.2(a), the spectra obtained for all gases, except for ethylene, exhibit highly similar shapes with smooth SPM lobes at the same wavelength positions. For ethylene, in contrast to all the other gases, the spectral extension appears strongly diminished at shorter wavelengths. Considering that shorter wavelengths are generated at the pulse trailing edge, through self-phase modulation, we infer that this part of the pulse undergoes a different nonlinear response. On the other hand, we observe for the red side that the spectrum is nearly identical to that of all the other gases. This finding suggests that ethylene may be somehow modified at the peak of the pulse, thus resulting in a different electronic response seen by the pulse trailing edge. For this reason, we would not consider this molecule for laser pulse compression. This feature is not observed for hydrofluorocarbon molecules and atomic gases, in which the broadened spectra are smooth and regular, such as expected from the instantaneous Kerr nonlinear response.

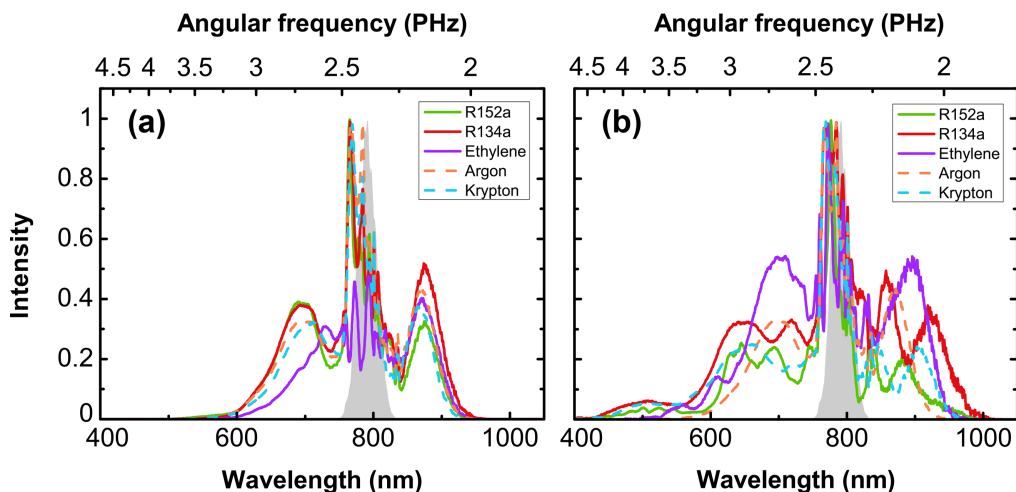


Figure 5.2 Spectral broadening for different gases in the SPM regime and beyond

(a) Comparison of spectra for different gases in the SPM regime: R152a (120 μJ , 475 Torr), R134a (160 μJ , 525 Torr), ethylene (80 μJ , 575 Torr), argon (320 μJ , 750 Torr), and krypton (200 μJ , 550 Torr); (b) Comparison of spectra for different gases beyond the SPM regime, all at a pressure of 760 Torr (1 atm): R152a (200 μJ), R134a (200 μJ), ethylene (120 μJ), argon (320 μJ), and krypton (240 μJ). The spectrum of the initial pulse before broadening is shown in shaded grey. The spectra were measured with respect to the wavelength and the frequency axis is provided for orientation purposes only.

In Figure 5.2(b), parameters were set to study spectral broadening at higher levels of nonlinearity. For this, we increased gas pressures and pulse energies. In those conditions, we observe new features as the spectra become asymmetric around the central wavelength and present more complex structures with new peaks arising. This is the case for both atoms and molecules. In particular, we note the extension of the blue side of the spectra. Such a blue-shift has already been associated experimentally to self-steepening [206, 207] and can also be an indicator of ionization [208, 209]. It was also shown in previous work that the excitation of molecular vibrational states may lead to periodic modulations such as those observed in the spectrum of R152a in Figure 5.2(b) [204]. On the other hand, such modulations are not necessarily observed for R134a or ethylene, for which the effect of a delayed response or vibrational modes would have been expected as well. Therefore, it is not trivial to identify the exact combination of mechanisms leading to this particular spectrum, given that the behavior is observed for a high level of nonlinearity where several effects may be coupled. Quantitatively, the spectra broadened in R152a and R134a at a pressure of 760 Torr (1 atm) and input energy of 200 μJ extend over 600 nm (from 400 nm to 1000 nm). As a comparison, higher input energy (240 μJ) is required to broaden krypton from 400 nm to 950 nm. In the case of ethylene, the spectrum in Figure 5.2(b) shows the maximal broadening achieved in our conditions. Here, the broadening saturates at low energy (120 μJ at 760 Torr), and the spectrum gets more irregular without broadening anymore

when the energy is increased. At the same time, transmission in the fiber starts dropping significantly, thus further underlining that ionization plays a role at higher intensity.

In order to further compare the nonlinear propagation, we quantified the total bandwidth $\Delta\omega$ as a function of pressure for all gases under investigation. For fixed laser parameters, 800 nm, 40 fs pulses, the output spectra were measured while varying the pressure by small increments, up to 760 Torr. Throughout this paper, the total bandwidth $\Delta\omega$ is a parameter defined by applying the following numerical method. The frequencies at levels of 1%, 50% and 99% of the integrated intensity with respect to frequency were determined for each pressure. They correspond respectively to the bottom, middle, and top dotted lines on Figure 5.3(a). For this study, we have defined the parameter $\Delta\omega$ as the difference between frequencies corresponding to 1% and 99% of the total integrated energy (bottom and top dotted lines). We observe that the center of mass remains constant for all pressures in R134a. It is also the case for the other gases studied in this paper, including ethylene. Presenting the results on an angular frequency ω axis allows us to observe the evolution of broadening. For self-phase modulation, the broadening is expected to be linear and symmetric in frequency. As observed on Figure 5.3(a), the spectrum expands with pressure more rapidly for higher frequencies, as opposed to the case of lower frequencies. This is assumed to be related to self-steepening. In Figure 5.3(b), the total bandwidth $\Delta\omega$ for each pressure is obtained by applying the numerical method described above, that is from the difference between the angular frequencies corresponding to 1% and 99% of the integrated energy. It shows the total bandwidth $\Delta\omega$ obtained with 800 nm, 120 μ J, 40 fs pulses in R152a (green squares), R134a (red diamonds), ethylene (purple circles), and krypton (blue upward triangles) and for 240 μ J for argon (orange downward triangles). Compared to the initial pulse bandwidth, we observe a broadening factor of approximately 3 for argon and krypton at 760 Torr. The broadening is significantly stronger for molecular gases, as we achieved factors of approximately 6, 7, and 8 respectively for R134a, ethylene, and R152a.

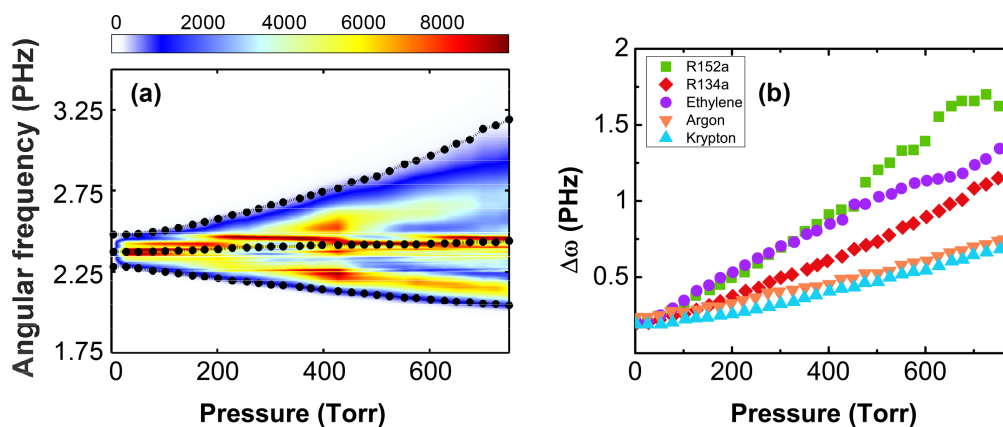


Figure 5.3 Total bandwidth as a function of pressure for different gases

(a) Experimental spectral broadening in R134a (120 μJ input pulse energy) as a function of pressure; (b) Quantitative measurement of the total bandwidth as a function of pressure for all investigated gases for an input pulse energy of 120 μJ (except argon, for 240 μJ).

As expected from the linear dependence of n_2 on pressure [62], the measured spectral broadening $\Delta\omega$ scales almost linearly as a function of pressure, as shown in Figure 5.3(b). In general for atoms, lower ionization potentials can be associated to higher nonlinear indices. In fact, there is no direct equation linking the IP to the nonlinear index n_2 , and therefore to $\Delta\omega$. Theoretical models have been developed to calculate the nonlinear index based on the particle density and the ionization potential, but are only valid for noble gases [63]. More complex models would be required for molecular gases and calculations should take into account the electronic polarizability in different spatial orientations [210]. This is not trivial and goes beyond the scope of the work presented here. However, Figure 5.3(b) confirms the same tendency for these molecules as for the atomic gases (see Tableau 5.1). The two noble gases with the highest IPs lead to the smallest slopes for $\Delta\omega$ as a function of pressure, while R152a and ethylene, which have the lowest IPs, feature the highest slopes. From these slopes, we can conclude that the n_2 of R152a is approximately 3 times higher than that of krypton, which is similar to the n_2 ratio of xenon to krypton [200]. Noticeably, ethylene has the lowest IP but is not broadening more than R152a. This is attributed to the feature observed in Figure 5.2(a) in which the broadening from the blue side appears to be suppressed in ethylene.

Tableau 5.1 Ionization potential of different gases

Gas	Argon	Krypton	R134a	R152a	Ethylene
IP (eV)	15.76	14.00	12.8	11.87	10.51

Ionization potential (IP) of the different gases under investigation.

Although these measurements allow to sort the nonlinear response in different gases, there is no information concerning the effect of ionization, which may also contribute to the total broadening. Therefore, we have performed another set of measurements where we defined the onset of ionization and compared the total broadening obtained in each gas at this threshold. For each gas, the pressure was kept constant and the pulse energy was increased until we observed a 5% drop in transmission through the HCF due to ionization. We attribute the decrease in transmission to the ionization process. The photons are absorbed by atoms or molecules, generating charged species and free electrons, and this process results in a reduced transmission through the HCF. Given that the input of the fiber is kept under vacuum, the transmission drop cannot be attributed to fiber coupling issues such as self-focusing of the laser beam.

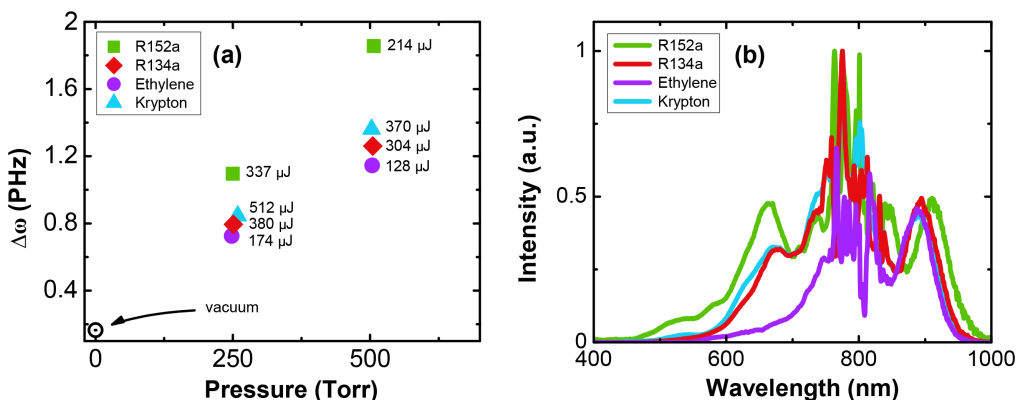


Figure 5.4 Spectral broadening at the ionization threshold

(a) Spectral broadening at the ionization threshold (at indicated energies) for different gases at different pressures; (b) Measured spectra at a pressure of 500 Torr.

These measurements were performed with a fiber whose core diameter was 350 μm . The total broadening obtained at the critical ionization threshold for each gas is presented in Figure 5.4(a), with the corresponding pulse energies. Two molecular gases, ethylene and R152a, show opposite behaviors compared to krypton. On the one hand, ethylene ionizes quickly before reaching appreciable spectral broadening. R152a, on the other hand, can undergo significant spectral broadening before ionizing when compared to the other gases. As for R134a and krypton, they have comparable bandwidth at this critical point. From this measurement, we conclude that R152a actually represents a valuable option to ensure maximal spectral broadening together with high overall throughput. Interestingly, in agreement with this result, it was previously reported that organic molecules can be more difficult to ionize than atoms for equivalent ionization potentials [211, 212].

In Figure 5.4(b), spectra measured at the critical ionization energy are shown. We observe that even under these conditions, the spectral shape for the refrigerant molecules remains highly similar to that of krypton, with the one of R134a actually being identical to the krypton one. The spectra for R152a are broader from both the blue and the red side. For ethylene, the broadening on the blue side is once again strongly suppressed.

It should be noted that fine dust deposition was observed when using ethylene for conditions of high nonlinearity. This is attributed to the polymerisation of hydrocarbon chains that leads to carbon deposition and permanent degradation of the fiber such as reported in the conclusion of the paper by Mansour *et al.* [200]. This detrimental effect was not observed when using hydrofluorocarbon gases under our present conditions and we assume that HFC fragments do not polymerise like hydrocarbon fragments. However, we do not exclude that hydrocarbon chains

could be formed also for these gases in conditions of high excitation and/or ionization and therefore may represent in some cases a limiting factor for applications.

5.4 Pulse compression of the Ti:Sa laser pulses

Since broadened spectra from R152a and R134a are highly similar to the reference spectra of argon and krypton, positively chirped pulses generated in these molecular gases are expected to be compressible in the same way as it is routinely achieved for atomic gases. Indeed, we were able to compress the 800 nm Ti:Sa pulses in both gases, using chirped mirrors for dispersion compensation. To compensate the chirp induced by SPM, 5 pairs of chirped mirrors (UltraFast Innovations, Garching, Germany) with a group delay dispersion (GDD) of -25 fs^2 per bounce were used, along with few millimeters of fused silica for GDD fine tuning, for a total compensation value of about -180 fs^2 . The pulses after compression were temporally characterized by second-harmonic generation frequency-resolved optical gating (SHG-FROG) [127].

As an example, the experimental SHG-FROG spectrogram measured for a $120 \mu\text{J}$ input pulse in R152a at a pressure of 650 Torr is shown in Figure 5.5(a). Figure 5.5(b) illustrates the numerically retrieved spectrogram. The corresponding intensity and phase of the reconstructed pulse and spectrum are depicted in Figure 5.5(c) and Figure 5.5(d) respectively. In this case, we were able to shorten the pulse duration from 40 fs down to 7.1 fs (FWHM). The retrieved spectrum is not strictly identical to the measured experimental one in Figure 5.5(d) but essential features are however reproduced. The residual oscillations observable in the temporal trace in Figure 5.5(c) are related to third order dispersion, which is not exactly compensated here. Based on the experimental spectrum in shaded grey in Figure 5.5(d), the transform limited pulse duration is 5.6 fs.

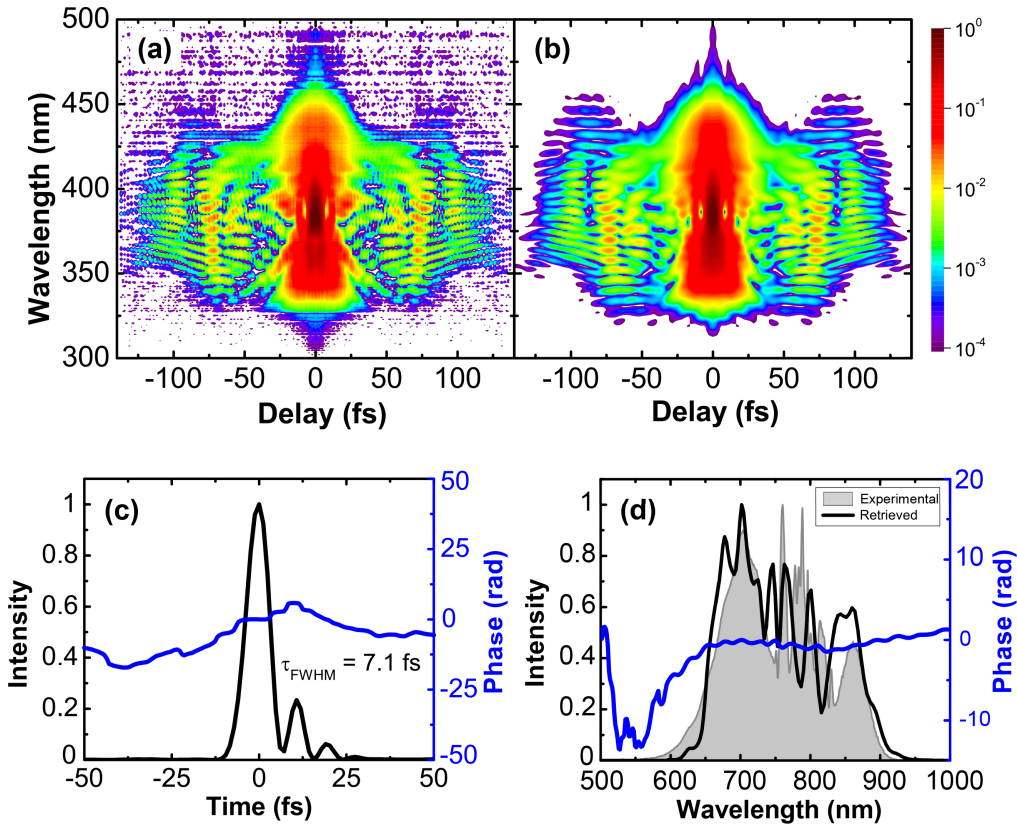


Figure 5.5 Characterization of the compressed Ti:Sa pulses using SHG-FROG

Result of dispersion compensation for R152a, $E = 120 \mu\text{J}$, $p = 650 \text{ Torr}$: (a) Experimental SHG-FROG trace; (b) Retrieved SHG-FROG trace; (c) Retrieved intensity and phase in the time domain; (d) Retrieved intensity and phase in the spectral domain. The experimental spectrum is shown in shaded grey.

5.5 Spectral broadening and pulse compression of the Yb-based laser pulses

Pulse compression was achieved also with a Yb:KGW laser source. The experiment is carried out with an R134a-filled HCF in order to demonstrate the potential of hydrofluorocarbons for relatively low pulse energy and high repetition rate applications, for which ytterbium-based lasers are typically used. The scheme is similar to Figure 5.1, but this experiment is performed in parallel on a different setup described in [213]. It should be noted that a shorter fiber with a smaller diameter could have been chosen but for convenience we used this readily available setup. The ytterbium laser delivers 170-fs pulses centered at 1030 nm at a repetition rate of 1 kHz. The flexible hollow fiber has a length of 6 m and a core diameter of 500 μm . In this experiment, the fiber was filled with gas at a static pressure because a higher nonlinearity was required to broaden the narrow spectrum in comparison with the Ti:Sa system. This way, the higher pressure combined with the increased length of the fiber yields stronger SPM. The positive chirp induced by SPM is then compensated using one of the two following compression setups. (i) For $E = 150 \mu\text{J}$, dispersion compensation is achieved by successive reflections on pairs of chirped mirrors,

with a group velocity dispersion of -50 fs^2 per reflection. The optimal compensation was obtained with 12 bounces, for a total GDD value of -600 fs^2 . (ii) For all the other energies (50 μJ and 200 μJ), a folded 4f stretcher/compressor was used to arbitrarily tune and optimize the amount of GDD. The 4f setup consists of a concave aluminium mirror ($f = 200 \text{ mm}$), a 600 lines/mm grating, and a plane mirror reflecting back the spectral components through the same path, slightly offset, resulting in a total transmission of $\sim 50\%$. While grating compressors enable continuous control of the GDD, chirped mirrors offer optimal reflectivity. Overall, the throughput of the HCF itself remained above 65% for the experimental measurements.

Input pulses with 3 different energies, 50 μJ , 150 μJ , and 200 μJ , were compressed with our setup. The experimental SHG-FROG trace obtained after compression of the 200 μJ pulse in R134a at 2000 Torr is depicted in Figure 5.6(a). The reconstructed spectrogram, presented in Figure 5.6(b), is in good agreement with the experimental one in Figure 5.6(a). The shortest pulse, a sub-five-cycle pulse at 1030 nm, was obtained after compression of the 200- μJ , 170-fs pulse to 15.6 fs (compression factor of about 11), as shown by the reconstructed pulse intensity and phase in the time domain in Figure 5.6(c). The retrieved spectrum is also in very good agreement with the experimental one, as shown in Figure 5.6(d), except for the peak at the fundamental frequency of 1030 nm. We believe that this peak in the experimental spectrum corresponds to a temporal background from the laser. The spectrometer is unable to distinguish a background signal with low intensity on a ps or ns timescale from the main pulse. Therefore, we assume that the poor temporal contrast of the laser system is accountable for the mismatch between both spectra at 1030 nm. This also implies that the pulse energies presented are overestimated, as they include the energy contained in the temporal background signal.

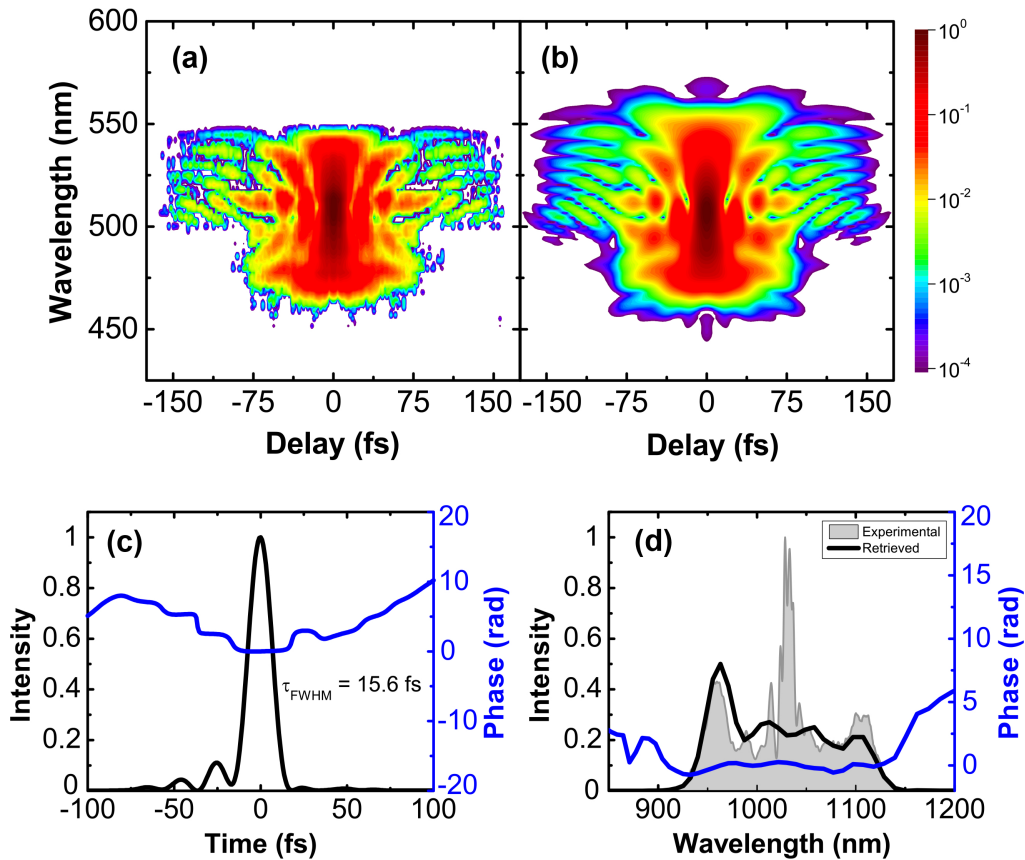


Figure 5.6 Characterization of the compressed Yb pulses using SHG-FROG

Result of dispersion compensation for R134a, $E = 200 \mu\text{J}$, $p = 2000 \text{ Torr}$: (a) Experimental SHG-FROG trace; (b) Retrieved SHG-FROG trace; (c) Retrieved intensity and phase in the time domain; (d) Retrieved intensity and phase in the spectral domain. The experimental spectrum is shown in shaded grey.

The FWHM pulse durations obtained for the other input energies are listed in Tableau 5.2 with the corresponding spectral broadening. As expected, the spectral broadening increases with input energy, leading to potentially shorter pulses. An important broadening factor of 20 is observed for the shortest pulse compared to the initial spectral width of 0.016 PHz. The lowest energy pulse (50 μJ) is broadened by a factor of 8 with this setup.

Tableau 5.2 Pulse duration obtained with different parameters in R134a

Energy (μJ)	Pressure (Torr)	$\Delta\omega$ (PHz)	Pulse duration (fs)
-	vacuum	0.016	170
50	2100	0.13	39.9
150	2000	0.32	23.8
200	2000	0.35	15.6

Pulse duration with the corresponding spectral width after compression for different input pulse energies in R134a at $\sim 2000 \text{ Torr}$.

5.6 Conclusion

In conclusion, we have demonstrated that molecular gases, more specifically hydrofluorocarbons like R152a (1,1-difluoroethane) and R134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane), can be a valuable alternative to expensive noble gases for pulse compression using hollow core fibers. Molecular characteristics leading to a nonlinear response similar to atoms is not fully understood and has to be further investigated. However, the low ionization potentials which characterize these molecules are associated with higher nonlinear indices n_2 . Therefore, significant and cost efficient spectral broadening is possible with smaller pulse intensity, making this method ideal for high average power applications with pulse energy on the order of tens to hundreds of μJ . In R134a, we were able to broaden the spectra of 170-fs, 200- μJ Yb:KGW input pulse by a factor of 20 to achieve pulse compression down to 15.6 fs at a pressure of 2000 Torr. The pulse durations obtained are already sufficiently short for interesting applications, such as high harmonics generation in the range of hundreds of eV. For example, if we refer to the work of Bouillet *et al.* [192], they were able to generate harmonics up to order 31 (approximately 40 eV) in argon with 100 μJ , 270 fs pulses at 100 kHz. In our experiment, we compressed pulses of similar energies to sub-20 fs duration. From this result, we expect the output pulses to constitute an efficient driver for a coherent XUV source with cut-off photon energies in the range of 200 to 250 eV [214].

5.7 Funding

Canada Foundation for Innovation (CFI), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Fonds de Recherche du Québec sur la Nature et les Technologies (FRQNT). R. Morandotti acknowledges additional support by the Government of the Russian Federation through the ITMO Fellowship and Professorship Program (grant 074-U 01) and by the 1000 Talents Sichuan Program in China. E. Haddad acknowledges financial support from NSERC and FRQNT M.Sc. scholarship programs.

6 ARTICLE 2 – LA COMMUTATION OPTIQUE RÉVOLUE EN FRÉQUENCES (FROST) À HAUT TAUX DE RÉPÉTITION

Complete characterization of a Yb-based OPA at a high repetition rate using frequency resolved optical switching

Caractérisation complète d'un OPA pompé par un laser ytterbium à taux de répétition élevé à l'aide de la commutation optique résolue en fréquences

Auteurs :

Elissa Haddad¹, Adrien Longa¹, Philippe Lassonde¹, Adrien Leblanc², Heide Ibrahim¹, Fabio Boschini¹, François Légaré¹ et Gaëtan Jargot¹

¹Advanced Laser Light Source (ALLS) au Centre Énergie Matériaux Télécommunications, Institut national de la recherche scientifique, 1650 Boulevard Lionel-Boulet, Varennes, Québec J3X 1P7, Canada

²Laboratoire d'Optique Appliquée, École Polytechnique, ENSTA, CNRS, Université Paris Saclay, Palaiseau

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Article publié le 19 juillet 2023 dans la revue Optics Express, volume 31, numéro 16.

DOI : 10.1364/OE.494658

Contribution des auteurs :

Elissa Haddad, Adrien Longa et Gaëtan Jargot ont réalisé toutes les expériences dans le cadre de ce projet. Elissa Haddad a effectué les mesures des dynamiques de relaxation dans le silicium ainsi que l'analyse des résultats obtenus. En ce qui concerne la caractérisation d'impulsions laser à haut taux de répétition, Elissa Haddad et Gaëtan Jargot ont implémenté le montage FROSt pour caractériser le supercontinuum. Adrien Longa et Gaëtan Jargot ont mis en place la source laser (OPA) à haut taux de répétition et à longueur d'onde variable dans l'infrarouge proche.

Elissa Haddad, Adrien Longa et Gaëtan Jargot ont fait toutes les mesures de caractérisation FROSt puis la reconstruction des traces à l'aide d'un algorithme basé sur des principes de

ptychographie et l'interprétation des résultats obtenus. Philippe Lassonde et Adrien Leblanc ont fourni leur expertise pour la reconstruction des traces FROSt ainsi que l'interprétation des résultats.

Elissa Haddad, Adrien Longa et Gaëtan Jargot ont rédigé l'ensemble du manuscrit. Philippe Lassonde, Adrien Leblanc, Heide Ibrahim, Fabio Boschini et François Légaré ont participé à la révision du manuscrit.

François Légaré a élaboré le projet avec l'aide de Philippe Lassonde.

Lien entre l'article précédent et le suivant :

L'article précédent montre que la compression d'impulsions dans des fibres à cœur creux est possible à l'aide de gaz moléculaires, avec des résultats comparables à ceux des gaz nobles typiquement utilisés. En particulier, deux hydrofluorocarbures, le 1,1-difluoroéthane ($C_2H_4F_2$, aussi connu sous le nom de R152a) et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ($C_2H_2F_4$, aussi connu sous le nom de R134a) sont de bons candidats pour la compression d'impulsions à faible énergie, car ils permettent d'obtenir un élargissement spectral satisfaisant avec moins d'énergie que les gaz nobles conventionnels. En effet, ils possèdent un potentiel d'ionisation plus faible, qui est associé à un indice non linéaire n_2 plus élevé et donc à un plus grand élargissement spectral $\Delta\omega$. Ainsi, des impulsions de 120 μJ d'un système laser titane-saphir à 800 nm sont compressées de 40 fs à quelques cycles optiques seulement (environ 7,1 fs) dans le gaz R152a à une pression de 650 Torr. Pour le système laser ytterbium (Yb:KGW), des impulsions de 200 μJ centrées à 1030 nm sont compressées de 170 fs à 15,6 fs, soit d'un facteur de plus de 10, dans le gaz R134a à une pression de 2000 Torr. Ces résultats confirment l'intérêt de cette méthode de compression pour les systèmes laser de haute puissance moyenne, dont l'énergie par impulsion varie de l'ordre de la dizaine à la centaine de microjoules.

Dans le même ordre d'idée, le laboratoire ALLS s'est récemment doté d'une nouvelle gamme de systèmes laser de haute puissance, un renouvellement des infrastructures qui était prévu depuis plusieurs années déjà. Cette nouvelle génération de laser est à base d'ytterbium, un matériau dont la largeur de bande de gain est intrinsèquement inférieure à celle du titane-saphir. Les impulsions en sortie des lasers ytterbium sont donc plus longues, de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes ou de la picoseconde, dépendamment des systèmes. Pour les expériences résolues en temps, telles que les mesures pompe-sonde, il est alors nécessaire de compresser les impulsions à des durées plus courtes. L'installation de fibre à cœur creux est l'une

des options envisagées pour obtenir les durées d'impulsions voulues. Les impulsions en sortie de ces fibres devront être caractérisées lors de la mise en place du montage, puis régulièrement pendant les expériences. C'est ce dont il est question dans l'article qui suit. Celui-ci présente l'extension à haut taux de répétition de la commutation optique résolue en fréquences (FROSt), une méthode de caractérisation d'impulsions ultra-brèves développée au sein de ALLS. Cette technique est particulièrement versatile et idéale pour les impulsions de faible énergie, difficiles à caractériser autrement avec les méthodes plus conventionnelles comme le FROG. Nous voulons donc déterminer jusqu'à quel taux de répétition elle pourra être utilisée pour caractériser les nouveaux systèmes laser de ALLS.

6.1 Abstract

We demonstrate experimentally that frequency resolved optical switching (FROSt) can be used to characterize ultra-broadband pulses at high repetition rates up to 500 kHz. Specifically, we present the complete temporal characterization of an optical parametric amplifier (OPA), from the supercontinuum (SC) to the second stage of amplification. Simultaneous characterization of co-propagating signal and idler pulses enables retrieval of their group delay, as well as their temporal phase and intensity. Our study focuses on an extensive frequency range spanning the infrared region (1.2 to 2.4 μm) and confirms the strength and convenience of FROSt as a single tool for characterizing a wide range of pulses at high repetition rate.

6.2 Introduction

Over recent years, major developments have resulted in advanced high repetition rate laser sources based on the ytterbium (Yb) gain media. Different Yb-based technologies have emerged such as thin-disk, InnoSlab, and fiber lasers [12, 13, 215] which are crucial for a wide range of applications (scientific and industrial), e.g. increasing the flux of extreme ultraviolet (EUV) and soft X-ray radiations from the process of high harmonic generation [216, 217] and accessing attosecond pulse duration [218]. Yb lasers have the advantage to provide up to kilowatts of average power, paving the way to the third-generation femtosecond technology [219]. In contrast, the titanium-sapphire (Ti:Sa) technology is limited to ~ 20 W of average power (e.g. 10 kHz, 2 mJ). However, Ti:Sa lasers can provide ~ 40 -fs pulses, while Yb-based lasers tend to have longer pulse durations (250 fs to 1 ps). Indeed, they require higher compression factors to reach few-cycle pulse duration.

Ytterbium technology, combined with optical parametric amplification, has led to the development of high-repetition rate optical parametric chirped-pulse amplifiers (OPCPA) [220, 221] that achieve unprecedented peak power at high average power for tabletop systems. Major efforts have been made to reach the mid-infrared (MIR) spectral range [222-225], which is of great importance for experimental investigations in strong-field physics that are currently carried out at lower repetition rate, including time- and angle-resolved photoemission spectroscopy (TR-ARPES) [226-229], cold target recoil-ion momentum spectroscopy (COLTRIMS) [230, 231], Coulomb explosion imaging (CEI) [232, 233], and high harmonic generation (HHG) [234, 235]. Nevertheless, characterizing such systems with ultrashort and broadband pulses at high repetition rate remains a challenging and intricate task.

The characterization and control of the spectral phase of such short pulses is a key step in the progress of the above-mentioned techniques. In fact, the spectral phase directly impacts the temporal shape of the pulse, and its control enables access to higher peak power. For most Yb-based optical parametric amplifier (OPA) systems, only the output signal and idler are characterized using well-established techniques such as dispersion scan (D-scan) [236, 237] or frequency resolved optical gating (FROG) [220, 222]. This is primarily because the low energy at the supercontinuum (SC) stage presents a major technical challenge. Yet, the characterization of the SC grants a thorough control of the dispersion across all OPA stages, thus ensuring a higher efficiency.

In this work, we present a complete characterization of an Yb-based OPA using frequency resolved optical switching (FROSt). Our characterization spans from the supercontinuum pulses to the simultaneous characterization of the signal and idler output pulses. We also investigated the relaxation dynamics of silicon (Si) – the semiconductor used throughout these FROSt experiments – to estimate the repetition rate at which FROSt can still work for the current setup conditions. The relaxation time of photoexcited semiconductors is a complex phenomenon that depends on multiple parameters and can vary from nanoseconds to microseconds [238-240].

Based on transient absorption in solids, the FROSt technique is free of phase-matching constraints (i.e. nonlinear conversion is not required) and polarization-independent [141, 157]. By using a pump pulse to switch the optical transmission of a solid, FROSt allows the characterization of a pulse (the probe) by analyzing its resulting transmission through the material as a function of pump-probe time delay. In principle, FROSt is spectrally limited only by the sensitivity of the spectrometer and the transparency range of the material used to perform the measurement. It enables the characterization of multi-octave pulses [155] and simultaneous characterization of pulses with different polarizations [156]. As previously mentioned, the FROSt technique relies on the use of a pump pulse to switch the optical transmission of a solid, and this pump must be synchronized with the probe beam being characterized. While this requirement may be a drawback in certain configurations, it is worth noting that in the case of an OPA, the pump and seed beams are synchronized throughout the amplification process, making the implementation of the FROSt technique straightforward. FROSt was first demonstrated at low repetition rates with Ti:Sa technology. The aim of this study is to demonstrate that FROSt works even at high repetition rate, up to 500 kHz, to precisely characterize ultrashort few-cycle pulses from an Yb-based OPA system.

6.3 Methods

All the experiments were performed at the Advanced Laser Light Source (ALLS) user facility, using an industrial-grade Yb-doped fiber amplifier laser (Tangerine, Amplitude). This laser delivers pulses around 150-fs duration with 200 μ J per pulse for a maximum average power of 50 W (at a repetition rate of 250 kHz). A controllable grating inside the laser allows the user to change the pulse duration. The repetition rate of the laser is also adjustable from few Hz up to 2 MHz.

In the near future, this laser will be used to generate ultrashort tunable light pulses to perform TR-ARPES measurements. Hence, this source is divided into two beamlines. One beam will be used to derive a probe in the EUV region (i.e. 6 eV up to 42 eV) and the second beam will serve as a pump for an ultrashort tunable OPA in the MIR region (i.e. 4 to 8 μ m). These amplified pulses will then be employed to photoexcite a wide variety of quantum materials, spanning from topologically-protected systems to unconventional superconductors. For this reason, we use a beam splitter (BS) with 75 % transmission and 25 % reflection at the output of the laser, as shown on the left in Figure 6.1.

Our approach to reach the MIR region involves a commonly used scheme of difference frequency generation (DFG) between the signal and idler at the output of an OPA. Both of these beams are in the short wavelength infrared (SWIR) range, with wavelengths between 1.75 and 2.45 μ m. The focus of this work is to characterize the signal and idler to enhance conversion efficiency towards longer wavelengths.

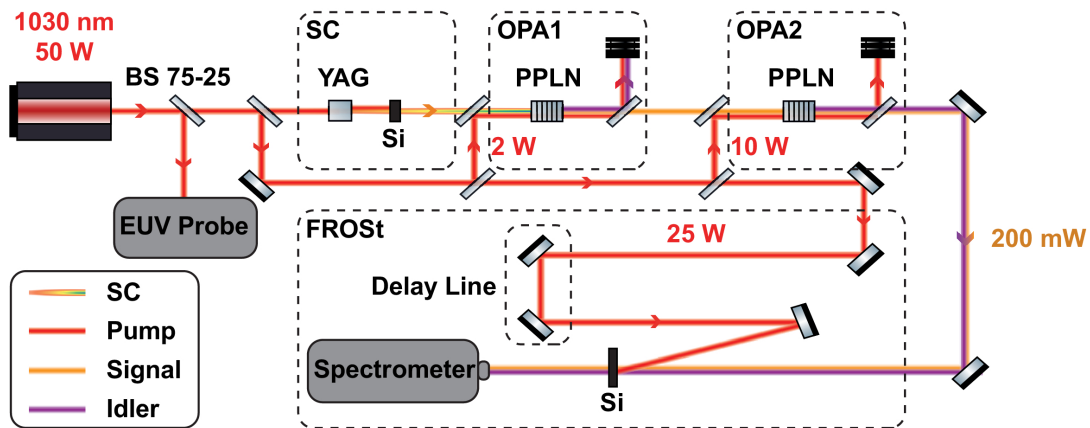


Figure 6.1 Schematic of the experimental setup of the OPA and the FROSt

Schematic of the experimental setup of the two-stage OPA (from left to right) followed by the FROSt (bottom) implemented to characterize the signal and the idler. Starting from the left, the Yb laser output is separated into two beams with a beam splitter (BS 75-25). The reflected beam will be an EUV probe. The transmitted beam is used to generate a supercontinuum (SC). That SC goes through a MgO:PPLN crystal in the first-stage OPA (OPA1) and the output signal is amplified in another MgO:PPLN in the second-stage OPA (OPA2). The idler

generated in this process is kept. For the FROSt, the collinear signal and idler transmitted through a Si sample are collected in a spectrometer. The FROSt pump beam is picked up after the initial BS 75-25 and focused on the Si sample after going through a delay line.

Throughout this work, the Yb-based laser is chirped to 300 fs, which has been determined experimentally to be the optimal duration in our conditions to maximize the conversion of the pump into the signal and idler. The experimental setup is depicted in Figure 6.1. The seed is generated in a 10-mm-long YAG crystal through white light generation (WLG) by tightly focusing few microjoules of the pump laser. A wide spectrum from the visible to the SWIR – the supercontinuum (SC) – is generated. The bandwidth of interest is between 1750 nm and 1950 nm. The seed is then stretched in time with a 2-mm-thick Si plate in order to reach the best trade-off between gain and bandwidth in the first amplification stage (see SC in Figure 6.1). Both stages of amplification (OPA1 and OPA2 in Figure 6.1) are in collinear geometry and are identically composed of 1-mm-long MgO:Periodically Poled Lithium Niobate (PPLN) crystals with 10 discrete periods from 27.58 to 31.59 μm along the transverse direction of the crystal. The most efficient period is chosen according to the wavelength to amplify by translating the crystal in the transverse direction of the pump beam. 8 μJ are used to pump the first stage, and the pump and the idler produced during the amplification stage are dumped. The signal is refocused, and 25 μJ are used to pump the second amplification stage, resulting in a total of 200 mW for the signal and idler combined.

Using the FROSt technique, we characterize three components of the OPA: the seed generated via SC as well as the amplified signal and idler. The SC beam is characterized first. The collinear signal and idler are simultaneously characterized at the output of the two amplification stages. The implementation of the FROSt measurement is the same for all the beams to be characterized [141] and is depicted in Figure 6.1, in the FROSt frame. The remaining pump is delayed to temporally and spatially overlap with the probe onto a Si plate of 0.5 mm. We purposely used Si as a medium for our FROSt measurements because of its 1.12 eV bandgap, which is below the pump photon energy (1.2 eV), and it has a good transmission up to 6.5 μm . The beam is subsequently collected into a spectrometer (NIRQuest+2.5, Ocean Insight) to acquire the FROSt spectrogram.

6.4 Semiconductor relaxation dynamics

When looking at the way FROSt works, the element that could potentially limit the maximum achievable repetition rate is the semiconductor material. Even if the pump fluence is high enough to photoexcite the material, the pulse-to-pulse interval must be sufficiently long to allow the

sample to relax and thus the transmission to recover to obtain exploitable spectrograms, without pulse-to-pulse cumulative effects.

In an effort to find the maximum possible repetition rate for FROSt measurements, we performed a simplified pump-probe experiment to extract the relaxation time of the Si sample used for the pulse characterization technique, under the FROSt conditions.

We focused on the relaxation time of silicon here because it is the ideal switch material for our experiment as mentioned previously. Since we expect the timescale of the relaxation dynamics to be in the range of tens of nanoseconds to tens of microseconds [238-240], photodiodes are sufficiently fast for such measurements. It is important to note that the free carrier lifetime in semiconductors depends on several parameters, including material quality, sample thickness, as well as excitation wavelength and fluence [241-243]. The goal of our experiment is simply to estimate the relaxation time of our sample under the FROSt conditions.

In practice, we used a commercial continuous-wave (CW) laser diode centered at 1550 nm that we focused to probe the semiconductor sample – the same 0.5-mm-thick Si wafer used for all measurements. 40-fs pulses centered at 800 nm delivered by a 50 Hz Ti:Sa laser system were used to pump the Si sample, thus inducing the ultrafast switch of the material. Measurements were performed for different pump energies while keeping the same pump spot size to observe the effect of changing pump fluence. The spot size of the pump laser beam was more than twice that of the probe to ensure uniform excitation of the material in the probed area. The probe transmission through the switch was monitored using an InGaAs detector (DET10D2 Thorlabs photodiode) with a ~ 25 ns rise time. A mechanical laser shutter (Uniblitz) was placed in the pump beam path to isolate single pulses, thus ensuring that the sample was always at its equilibrium state for each measurement.

The data was acquired over a timeframe of hundreds of microseconds by connecting the photodiode to a digital oscilloscope (Tektronix TDS5054B) and synchronizing the acquisition with the arrival of the pump pulse using a trigger.

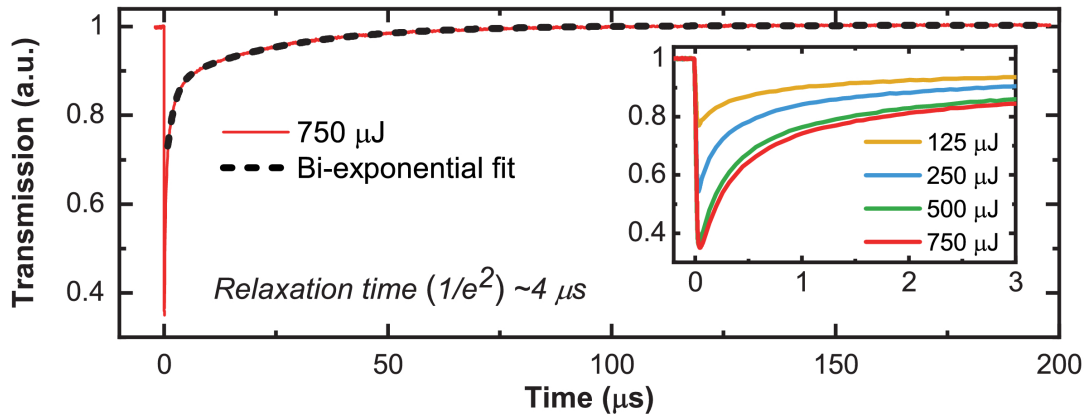


Figure 6.2 Relaxation time of silicon after photoexcitation at various energies

Relaxation time of silicon: transmission curve of the probe as a function of delay following photoexcitation from a 750- μ J pump and bi-exponential curve fit. The inset shows the zoomed-in relaxation curves of Si for different pump energies.

Figure 6.2 shows the intensity of the transmitted probe on the photodiode as a function of time (red curve) when the sample is pumped with 750 μ J pulses. Time zero coincides with the moment the pump pulse reaches the sample, where we observe an abrupt decrease of the transmissivity. Yet, the transmission drop does not represent the true timescale of the physical phenomena since the photodiode response time is too slow. The recovery part we are interested in, however, corresponds to the real dynamics as it is much slower. The recovery curve was fitted with a bi-exponential function (black dashed line) and a relaxation time (at $1/e^2$) of ~ 4 μ s was obtained. The inset of Figure 6.2 presents the zoomed-in transmission curve for 750- μ J pump pulses in red, along with the curves for different pump energies – 125 μ J, 250 μ J, and 500 μ J, respectively in yellow, blue, and green. As expected, the relaxation time slightly increases with fluence, from 1 μ s to 4 μ s.

These results highlight the trade-off between fluence and repetition rate for FROSt measurements. Fluence must be increased to sufficiently reduce transmission and obtain a good contrast in the FROSt spectrograms. However, at higher fluences, the relaxation time of Si increases, limiting the repetition rate we can measure. Based on these initial findings, we anticipate that the maximum possible repetition rate to measure FROSt spectrograms will be between 250 kHz and 1 MHz, which correspond to pulse-to-pulse intervals between 4 μ s and 1 μ s.

6.5 Supercontinuum characterization

We first characterized the OPA SC seed pulses using the FROSt technique described previously. Characterizing such low energy broadband pulses is tedious using other conventional pulse characterization techniques. Thanks to the energy tunability of the Yb laser, we were able to generate and characterize pulses at 50 kHz, 250 kHz, and 500 kHz at energies down to nanojoules. We managed to perform FROSt measurements up to 500 kHz, which is in the expected threshold range determined from the Si relaxation time. Figure 6.3(a) shows the experimental FROSt spectrogram obtained at the maximum repetition rate of 500 kHz for the nanojoule supercontinuum pulses extending from 1.2 to 1.8 μm . Negative delays correspond to the time before the pump reaches the semiconductor sample. The $\sim 23\%$ contrast between the transmitted signal before and after the pump is quite low in Figure 6.3(a), but still sufficient for the ptychographic pulse retrieval algorithm used to converge [141]. The numerically retrieved spectrogram is illustrated in Figure 6.3(b) and reproduces all the essential features of the measured FROSt trace. Figure 6.3(c) and Figure 6.3(d) show the intensity (red line) and phase (green line) of the reconstructed spectrum and temporal pulse, respectively. We obtain a pulse duration of ~ 18 fs (FWHM) with significant third-order dispersion [244].

We attempted FROSt characterization of pulses above 500 kHz repetition rate, but the absorption contrast in the spectrogram decreased significantly, making it impossible to reconstruct the traces. In other words, when measuring the transmitted spectrum at negative delays, before the pump pulse supposedly reached the sample, residual effects from previous pump pulses were sizable. As discussed in the above section, even if the pump fluence is high enough to photoexcite the sample, the pulse-to-pulse interval must be sufficiently long to allow the sample to relax and thus the transmission to recover.

It is noteworthy that the contrast between the transmitted signal before and after the pump was lower than expected for all the spectrograms measured. Even at 50 kHz, the impact of consecutive pulses on the measurements is still noticeable, leading to a decrease in contrast. One hypothesis is that this could be due to the incubation effect, where the material accumulates some laser energy with each pulse instead of dissipating it completely. This mechanism has been extensively studied in metals and semiconductors for laser ablation, yet there is no consensus on the exact physical processes involved [245-248]. These effects take place even when the delay between consecutive laser pulses is longer than the thermal diffusion time, which could explain why there is a reduced contrast even at 50 kHz repetition rate.

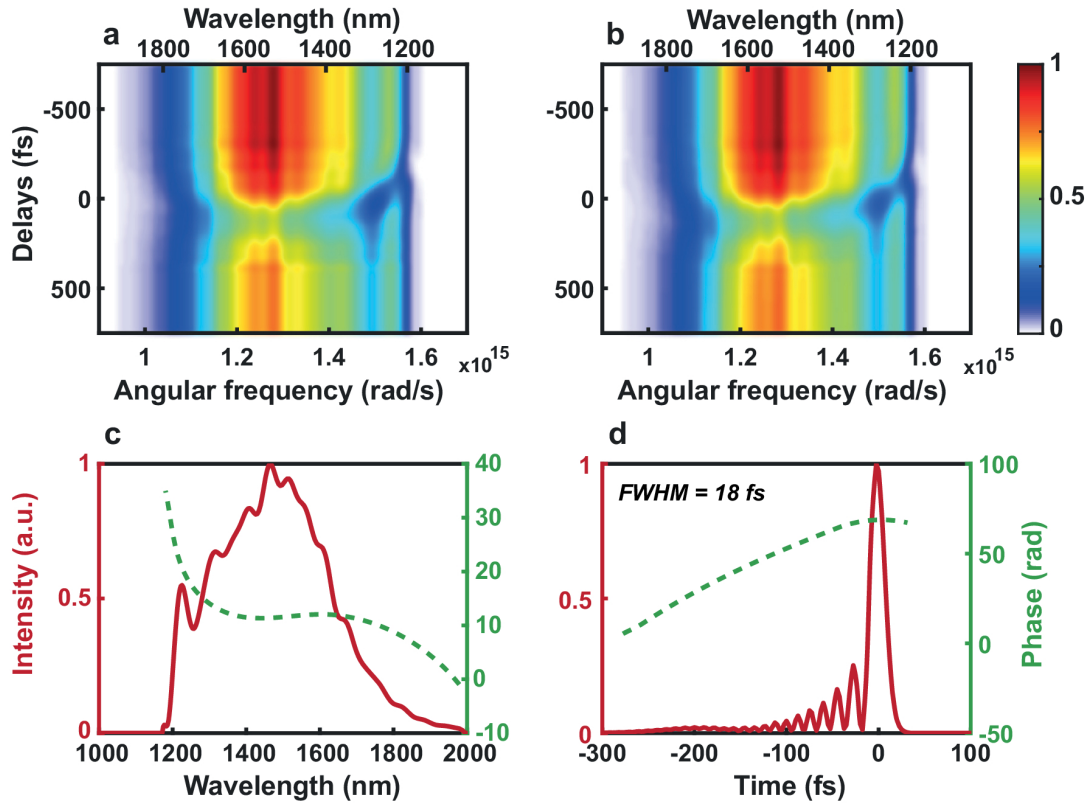


Figure 6.3 Characterization of the supercontinuum pulses using FROSt

FROSt characterization at 500 kHz of nanojoule broadband SC pulses centered at 1.5 μm . (a) Experimental FROSt trace, (b) retrieved FROSt trace, and retrieved pulse intensity (red) and phase (green) (c) in the spectral domain and (d) in the temporal domain.

6.6 Signal and idler characterization

To complete the characterization of the home-built OPA, we measured simultaneously the collinear signal and idler output at 250 kHz after two amplification stages seeded by the supercontinuum (see OPA2 and FROSt in Figure 6.1). This OPA is designed to work at 250 kHz, and any change in the repetition rate would affect thermal dynamics in the system and considerably reduce the efficiency. For this reason, all measurements for the signal and the idler were done at 250 kHz. In Figure 6.4, we show the results obtained for two signal-idler pairs, respectively (I) 1.78 μm -2.36 μm , plotted in orange, and (II) 1.9 μm -2.25 μm , plotted in blue. Figure 6.4(a) and Figure 6.4(c) present the experimental FROSt traces measured for pair I and pair II, respectively. The group delay between the generated signal and idler can be inferred from the FROSt spectrograms, as the spectral transmission drop does not occur at the same time for both pulses. This delay is related to the wavelength-dependent group velocity in nonlinear crystals. Hence, as observed in Figure 6.4, the delay between the signal and idler pulses is smaller for signal-idler pair II compared to I, because the signal and idler wavelengths are closer.

The corresponding retrieved FROSt traces are shown in Figure 6.4(b) and Figure 6.4(d). Both signal and idler pulses are retrieved simultaneously using a ptychographic algorithm [141]. Figure 6.4(e) highlights the spectral tunability of the OPA source in the SWIR, with the spectra calibrated according to the measured power for each central wavelength. All the retrieved spectral phases are also displayed on Figure 6.4(e) in dotted lines. Figure 6.4(f) shows the retrieved intensity profile (solid line) and phase (dotted line) of the corresponding signal-idler pairs with both signal pulses, at 1.78 μm (in orange) and 1.9 μm (in blue), centered at 0 fs. The exact temporal delay between the signal and idler is also retrieved. For visualization purposes, the intensity of both idler pulses is multiplied by a factor 4. The duration measured and the Fourier transform limit (FTL) calculated for each pulse are listed in Tableau 6.1.

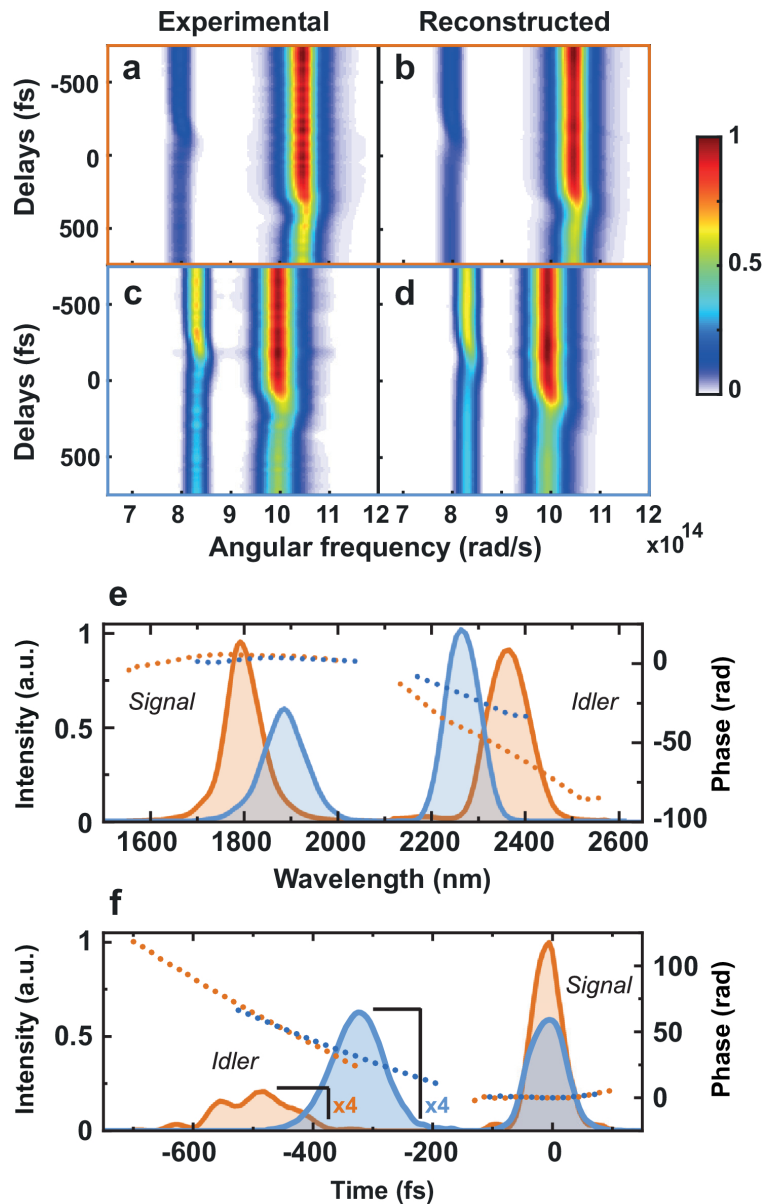


Figure 6.4 Characterization of two signal and idler pairs using FROSt

FROSt characterization of two signal-idler pairs, I (in orange) and II (in blue), at 250 kHz. (a) Experimental and (b) retrieved FROSt trace of signal-idler I. (c) Experimental and (d) retrieved FROSt trace of signal-idler II. (e) Retrieved spectral phase and intensity and (f) temporal phase (dotted lines) and intensity (solid lines) for both signal-idler pair pulses.

Tableau 6.1 Pulse duration of the signal and idler and corresponding FTL

	Wavelength (μm)	Pulse duration (fs)	FTL (fs)
Signal	1.78	60	48
	1.9	78	60
Idler	2.36	108	80
	2.25	106	85

Pulse duration of each signal and idler pulse with the corresponding Fourier transform limit (FTL).

6.7 Conclusion

To conclude, we have demonstrated that the FROSt technique can be extended to characterize laser sources at high repetition rates, up to 500 kHz. The free carrier relaxation time of the semiconductor used for FROSt, in the range of 1 μs to 4 μs for silicon, limits the maximum repetition rate we can reach. Above 500 kHz, the transmission contrast in the spectrogram was not sufficient for our pulse retrieval algorithm to converge. Advances in materials science make it possible to reduce the relaxation time of materials and could potentially enable the use of the FROSt technique at even higher repetition rates through the development of short-carrier-lifetime semiconductors [241, 242] or using higher purity materials [243].

We have presented the first instance of full temporal and spectral characterization of an OPA from the supercontinuum to the second stage of amplification. The supercontinuum characterized extended from 1.2 μm to 1.8 μm and we measured a pulse duration of ~ 18 fs. The signal and idler generated in the second stage of amplification were also characterized between 1.78 μm and 1.9 μm for the signal, and 2.25 μm and 2.36 μm for the idler.

The integration of this characterization technique into certain commercial OPCPA systems, given their intrinsic pump-probe synchronization, could enable real-time monitoring of the pulse duration, providing an important diagnostic tool. Furthermore, certain OPCPAs incorporate a pulse shaper or an acousto-optic programmable dispersive filter to adjust the spectral phase, and the addition of FROSt to this setup could enable to fine-tune and customize the control of the spectral phase.

In addition, the FROSt technique can be used in the MIR range [141], even at low signal energy, which is crucial for high repetition rate experimental studies in strong-field physics, including high harmonic generation, TR-ARPES, and COLTRIMS, that require precise control over spectral phase and pulse duration.

6.8 Funding

Ministère de l'Économie, de l'Innovation et de l'Énergie - Québec; PROMPT - Québec; Canada Foundation for Innovation; Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies; Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

6.9 Acknowledgments

We thank Antoine Laramée for his technical support in the laboratory. E. Haddad acknowledges financial support from NSERC Ph.D. scholarship program.

6.10 Disclosures

The authors declare no conflicts of interest.

6.11 Data availability

Data underlying the results presented in this paper are available upon reasonable request to the authors.

7 ARTICLE 3 – SPECTROSCOPIE D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS DANS LES SOLIDES

Tracking ultrafast solid-state dynamics using high harmonic spectroscopy

Dynamiques ultrarapides dans les solides sondées par spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés

Auteurs :

Mina R. Bionta¹, [Elissa Haddad](#)¹, Adrien Leblanc¹, Vincent Gruson^{1,2}, Philippe Lassonde¹, Heide Ibrahim¹, Jérémie Chaillou¹, Nicolas Émond¹, Martin R. Otto³, Álvaro Jiménez-Galán⁴, Rui E. F. Silva⁵, Misha Ivanov^{4,6,7}, Bradley J. Siwick³, Mohamed Chaker¹ et François Légaré¹

¹Centre Énergie Matériaux et Télécommunications, Institut national de la recherche scientifique, 1650 Boulevard Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

²Department of Physics, The Ohio State University, 191 West Woodruff Avenue, Columbus, Ohio 43210, États-Unis

³Department of Physics and Department of Chemistry, Center for the Physics of Materials, McGill University, 801 Sherbrooke Street W, Montréal, Québec, H3A 0B8, Canada

⁴Max-Born-Institute, Max-Born Straße 2A, D-12489 Berlin, Allemagne

⁵Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid, Espagne

⁶Department of Physics, Humboldt University, Newtonstraße 15, D-12489 Berlin, Allemagne

⁷Department of Physics, Imperial College London, South Kensington Campus, SW7 2AZ Londres, Royaume-Uni

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Article publié le 28 juin 2021 dans la revue Physical Review Research, volume 3, numéro 2.

DOI : 10.1103/PhysRevResearch.3.023250

Contribution des auteurs :

Mina R. Bionta, Elissa Haddad, Adrien Leblanc, Vincent Gruson, Philippe Lassonde et Heide Ibrahim ont effectué l'ensemble des expériences : la génération d'harmoniques d'ordres élevés dans le VO₂ ainsi que les mesures résolues en temps des dynamiques ultrarapides dans le VO₂. Adrien Leblanc, Vincent Gruson et Philippe Lassonde ont implémenté le montage de la source laser dans l'infrarouge moyen. Jérémie Chaillou, Nicolas Émond et Mohamed Chaker ont préparé les échantillons de VO₂ par ablation laser pulsé pour l'expérience puis ont caractérisé les échantillons à l'aide de la technique de diffraction par rayons X.

Álvaro Jiménez-Galán, Rui E. F. Silva et Misha Ivanov ont fourni des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour comparer avec les résultats expérimentaux obtenus.

Mina R. Bionta a analysé les résultats avec l'aide de Heide Ibrahim et François Légaré.

Martin R. Otto et Bradley J. Siwick ont apporté leur expertise sur le VO₂ et participé à l'interprétation des résultats de cette expérience en les comparant avec leurs mesures par diffraction d'électrons ultrarapide.

Mina R. Bionta a été chargée de la rédaction du manuscrit avec une aide particulière de Vincent Gruson, Adrien Leblanc, Heide Ibrahim, Martin R. Otto, Bradley J. Siwick et François Légaré.

Tous les coauteurs ont offert leur soutien pour la rédaction et ont participé à la révision du manuscrit.

Le projet et les expériences ont été conçus par Mina R. Bionta et François Légaré.

Lien entre les articles précédents et le suivant :

Dans l'article 2, nous avons démontré que la technique FROSt permet de caractériser des impulsions laser ultra-brèves jusqu'à un taux de répétition de 500 kHz. Pour ce faire, les mesures FROSt ont été réalisées en photoexcitant un échantillon de silicium épais (0.5 mm), un matériau semi-conducteur typiquement utilisé pour le FROSt. L'étude des dynamiques de relaxation a révélé que le temps de relaxation de ce matériau variait entre 1 μ s et 4 μ s, selon l'énergie de photoexcitation. Bien que le temps de relaxation dépende de plusieurs paramètres, cela permet tout de même d'obtenir un ordre de grandeur pour ce matériau. Il serait éventuellement intéressant de tester divers matériaux afin d'identifier ceux ayant les temps de relaxation les plus courts et ainsi étendre la technique à des taux de répétition encore plus élevés. La technique

FROSt est donc tout indiquée pour caractériser les impulsions des nouveaux systèmes lasers ytterbium à haut taux de répétition de ALLS.

L'article suivant présente une application des impulsions lasers ultra-brèves : l'étude de la transition de phase dans le dioxyde de vanadium à l'aide de la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés. Le laboratoire ALLS s'étant doté de systèmes laser ytterbium de nouvelle génération, l'idée était de transférer toutes les expériences résolues en temps dans les solides des anciens lasers titane-saphir vers les systèmes ytterbium. Le signal des harmoniques dans le VO₂ étant intrinsèquement très faible, un plus haut taux de répétition aurait permis de recueillir plus de signal, sans nécessiter une fenêtre d'intégration extrêmement longue. Cela aurait facilité la prise de mesures en augmentant le rapport signal sur bruit, en travaillant à un taux de répétition de l'ordre des kHz plutôt qu'à 50 Hz.

Principalement en raison de contraintes temporelles et des délais dans l'installation des nouveaux systèmes lasers, les résultats présentés dans cet article et dans les sections suivantes ont tous été obtenus à l'aide du laser titane-saphir à 50 Hz. Le système de spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés dans les solides pourra éventuellement être transposé sur la ligne laser ytterbium à haut taux de répétition, en ajoutant un montage de compression avec une fibre à cœur creux en sortie du laser ytterbium pour obtenir des durées d'impulsions suffisamment courtes. Toutes les impulsions pourront alors être caractérisées à l'aide de la technique FROSt.

D'ailleurs, la technique FROSt a été utilisée dans l'article qui suit pour caractériser les impulsions dans l'infrarouge moyen servant à générer les harmoniques dans le VO₂. Dans cette gamme spectrale, elle est beaucoup plus simple que le FROG, par exemple, car elle ne nécessite pas d'accord de phase. En effet, il est difficile d'obtenir un accord de phase sur toute la bande pour un large spectre, les impulsions sont peu énergétiques ce qui rend la conversion de fréquence ardue et l'alignement est pénible avec un faisceau invisible. En outre, la technique FROSt est particulièrement adaptée pour la caractérisation des montages pompe-sonde en raison de sa géométrie particulière (pompe-sonde également). Elle permet de mesurer les impulsions *in situ*, exactement au même endroit où elles interagissent avec l'échantillon pour la mesure pompe-sonde.

7.1 Abstract

We establish time-resolved high harmonic generation (tr-HHG) as a powerful spectroscopy method for tracking photoinduced dynamics in strongly correlated materials through a detailed investigation of the insulator-to-metal phase transitions in vanadium dioxide. We benchmark the technique by comparing our measurements to established momentum-resolved ultrafast electron diffraction, and theoretical density functional calculations. Tr-HHG allows distinguishing of individual dynamic channels, including a transition to a thermodynamically hidden phase. In addition, the HHG yield is shown to be modulated at a frequency characteristic of a coherent phonon of the equilibrium monoclinic phase over a wide range of excitation fluences. These results demonstrate that tr-HHG is capable of tracking complex dynamics in solids through its sensitivity to the band structure.

7.2 Introduction

As ultrashort light and electron sources have become more advanced, real-time dynamics of complex states of matter may be understood in greater detail [249, 250]. High-harmonic generation (HHG) in atoms and molecules is a well-known process for generating table-top ultrafast sources from the extreme ultraviolet (EUV) to the soft x-ray spectral range, and has been used for probing dynamics in matter [4, 249, 251, 252]. High-harmonic spectroscopy [251] has had great success probing electronic structure and dynamics in atoms, molecules [7, 252-254], as well as in following chemical reactions in the gas phase [255-257]. Extending the generation of high-harmonics to solid state systems [8, 91, 111] allows for highly sensitive probing of the band structure of the generating material [112, 115, 180, 258, 259].

HHG was recently extended to solids, as first reported by Ghimire *et al.*, who observed high harmonics generated from ZnO [8]. Over the years, two types of harmonics generated in solids have been identified: intraband and interband [89, 91, 111, 112, 115, 180, 260, 261]. In both cases, the first step consists of multiphoton/tunneling excitation from a valence to a conduction band. For intraband harmonics, the generated radiation originates from a nonlinear band current driven by the laser field; for interband harmonics, the generation mechanism involves recombination of the accelerated electron and hole similar to HHG from atoms and molecules. In both cases, the harmonic spectra generated by solids should be a very sensitive probe of ultrafast phenomena that involve changes to the band structure near the Fermi level. Thus far, most HHG measurements in solids have been performed on static systems; however, pump-probe

experiments on ZnO have revealed that the interband HHG yield is suppressed upon photodoping and remains quenched for several tens of picoseconds until the electrons return to the ground state [180]. The theory of HHG in solids is at an early stage, but undergoing rapid development, and suggests that several of the characteristic features of Mott-Hubbard physics should impact directly the HHG yield from strongly correlated materials [101, 102, 262, 263]. This picture of HHG suggests a sensitivity to a range of nonequilibrium phenomena occurring in strongly correlated materials, since many of these –including insulator-to-metal transitions – are associated with a redistribution of spectral weight or optical conductivity over several eV, the energy scale on which HHG is most sensitive.

The current study takes an experimental approach to test this hypothesis by investigating how the time-resolved HHG yield (tr-HHG) changes during the photoinduced insulator-to-metal phase transitions in the strongly correlated material vanadium dioxide (VO_2). Strongly correlated materials are of particular interest because any optical excitation that modifies the interplay between lattice, charge, orbital, or spin degrees of freedom can result in dramatic transformations in their properties [17, 264-269]. In practice, the optical perturbation is typically associated with the excitation of carriers (photodoping) or strongly driving a specific infrared-active lattice mode (phonon pumping). Generally, a complete picture of these transient, optically induced phenomena in materials requires the use of complementary techniques to reveal both the structure and properties of the nonequilibrium states, and the associated changes to the coupling between various degrees of freedom. Time-resolved techniques including x-ray or electron scattering [250, 270], photoelectron, and transient spectroscopies ranging from the terahertz to the X-ray regime have become the methods of choice for this burgeoning field [20, 179].

Photoexcited VO_2 exhibits a rich phenomenology enabled by its multiband Mott-Hubbard character [20, 164, 170, 171, 173, 174, 177-179, 271-276]. Recently, it has been shown that there are two qualitatively distinct photoinduced insulator-to-metal phase transitions (IMT) in VO_2 following photoexcitation [20, 179, 271, 277]. The first one, accessible at relatively high pump fluence, is an analog of the equilibrium phase transition, and is associated with the lattice-structural transition between the monoclinic insulator (M_1) and the rutile metallic (R) crystallography expected from the equilibrium phase diagram [164, 171, 173, 177, 178, 273, 274, 276]. The second one, accessible at lower pump fluence, has no equilibrium/thermodynamic analog and yields a metastable, symmetry of its parent equilibrium monoclinic phase, but monoclinic metal phase (\mathcal{M}) that retains the crystallographic exhibits a novel one-dimensional (1D) antiferroelectric charge order not present at equilibrium [179]. Furthermore, this hidden

phase transition of primarily electronic character has also been identified through numerical simulations using density functional theory [271].

In Figure 7.1, schematic partial density of states diagrams for these three phases (M_1 , \mathcal{M} , and R) are presented. There is broad agreement that the principal changes in band structure associated with these transitions occur in the bands formed by the V_{3d} states of t_{2g} symmetry ($d_{xy} \rightarrow d_{\parallel}$, $d_{xy} \rightarrow d_{\perp}^{\parallel}$, $d_{xz} \rightarrow d_{\perp}^{\parallel}$) [278, 279]. In the M_1 phase, the optical band gap is formed between the d_{\parallel} and d_{\perp}^{\parallel} bands [173, 177, 272]. In the R phase, the band gap collapses and the d bands are effectively degenerate at the Fermi level [173, 177, 272]. In the \mathcal{M} phase, recent calculations suggest a reordering of d_{\parallel} and d_{\perp}^{\parallel} bands yielding a partial overlap at the Fermi level [271].

We show that tr-HHG reports on each of these previously demonstrated features in all three phases of VO_2 , benchmarking the technique as an all-optical method for probing dynamics in strongly correlated materials.

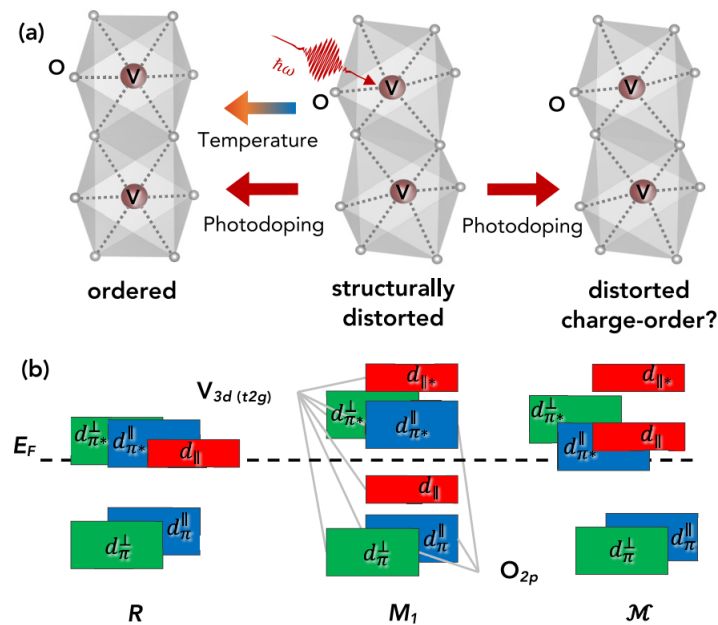


Figure 7.1 Schematics of the VO_2 insulator-to-metal phase transitions

Atomic and band structure of the VO_2 IMT. (a) Atomic arrangement of VO_2 during IMT phase transitions. In the photoinduced phase transition, the $M_1 \rightarrow R$ transition occurs at high fluence, while the $M_1 \rightarrow \mathcal{M}$ occurs at low to moderate fluences. (b) Energy diagram of the band structure of VO_2 in the R , M_1 , and \mathcal{M} phases.

7.3 Results

In these experiments, a mid-infrared (MIR) laser pulse called the driver, centered at either 10 or 7 μm , with a pulse duration of 80 fs and peak intensity in the range of $\sim 2 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$, is used to drive HHG from a 100 nm thick, epitaxial VO_2 sample [174] as shown in Figure 7.2(a). The VO_2

sample, in the M_1 phase at a room temperature of 20 °C, is photoexcited with a 50 fs laser pulse centered at 1.5 μm , called the pump, to initiate the IMT. The generation of the fifth harmonic of the 10 μm HHG driver (at 2.0 μm) or third harmonic of the 7 μm driver (at 2.3 μm) is measured as a function of time delay between the pump and driver for various pump fluences by a spectrometer or photodiode, as presented in Figure 7.2(a). Given the driver intensity and wavelength, and that the measured harmonic is below the band gap of VO_2 (0.68 eV, 1.815 μm), the HHG signal is expected to be dominated by intraband harmonics [115, 260]. This is further confirmed by numerical simulations of a semiconductor with the same band gap as VO_2 (see Appendix 11.4). These measurements are taken in both the forward and backward directions (for backward measurements, see Appendix 11.6). Furthermore, pump-probe transmissivity measurements are performed with 50 fs infrared (IR) probe pulses at 1.7 μm . More details about the experimental geometry can be found in Appendix 11.1.

In Figure 7.2(b), we present HHG spectra for two temperatures, 293 K (20 °C) and 373 K (100 °C) driven by 10 μm . When heated above ~ 343 K (70 °C) [164], VO_2 undergoes an insulator-to-metal transition that is associated with a change in crystallography from the monoclinic insulator (M_1) to metallic rutile (R) phase. In the M_1 phase we observe up to the seventh harmonic in the HHG spectra, while for the R phase there is significant suppression of the harmonic yield with no measurable harmonics [Figure 7.2(b)]. This is consistent with the collapse of the band gap in R phase VO_2 [177, 278, 279] [Figure 7.1(b)], decreasing the anharmonicity of the bands required for HHG and suppressing the generation of harmonics. The same behavior is observed in the backward direction (see Appendices 11.2 and 11.6). We note that the R phase is metallic. From a microscopic perspective, electrons in the metallic phase behave as nearly free particles, and therefore their response will be essentially linear, suppressing the generation of high harmonics. Also, the stronger dephasing in the metal will further reduce the harmonic yield. From a macroscopic viewpoint, the laser penetration depth in a metal is extremely small. Thus, we expect a significant drop of the harmonic yield in the time-resolved experiments for the photoinduced IMT.

Before we present the tr-HHG measurements, we report the pump-probe transmissivity measurements. In Figure 7.3(a) and Figure 7.3(b), at pump fluences greater than 6 mJ cm^{-2} , we observe a drop in the optical transmissivity at 1.7 μm , whose magnitude monotonically increases with the pump fluence. The magnitude of the amplitude drop with respect to pump fluence is shown as pink triangles in Figure 7.4(d), clearly demonstrating a monotonic behavior. This initial drop, limited by the pump pulse duration [174, 177, 272], is followed by a flat response within the

temporal window of 10 ps. Within this timescale, there is no recovery of the IR transmissivity. Similar measurements have been performed with a 1.3 μm pump and 4 μm probe showing these same dynamics with no recovery in transmissivity observed (Appendix 11.7).

Figure 7.3(c) and Figure 7.3(d) show the tr-HHG measurements for the fifth harmonic driven by 10 μm . At high pump fluence, the measurements are qualitatively similar to the transmissivity measurements at 1.7 μm . Pump fluences greater than 35 mJ cm^{-2} lead to a nearly complete suppression of the harmonic yield at time zero with no recovery observed over 10 ps [see Figure 7.3(c)]. These dynamics are very similar to recent tr-HHG measurements in the semiconductor ZnO, where the HHG yield is greatly suppressed by photodoping, recovering only after several tens of picoseconds once the system returns to the ground electronic state [180]. Recent UED measurements [20, 179] show that – at these pump fluences – approximately 80% of the film undergoes the photoinduced M_1 to R phase transition. Thus, the significant suppression of HHG for VO_2 for high pump fluences where the material undergoes a transition to the R phase is consistent with the temperature dependent HHG measurements presented previously [see Figure 7.2(b)].

If the pump fluence is very low, $\lesssim 3 \text{ mJ cm}^{-2}$, both the IR transmissivity and harmonic yield experience a small suppression at time zero that rapidly recovers (within 500 fs) to very nearly the same signal levels before photoexcitation. This indicates that at low pump fluence no phase transitions are induced, and VO_2 rapidly returns to the equilibrium M_1 phase [Figure 7.3(c) and Figure 7.3(d)]. This observation is also in good agreement with UED measurements and several other time-resolved spectroscopic measurements [20, 174, 177, 179].

In the fluence range from 3 to 35 mJ cm^{-2} , however, there is a striking difference between the time-resolved transmissivity and the tr-HHG measurements. Immediately after photoexcitation, both signals exhibit a drop, limited in time by the pump pulse duration, whose amplitude monotonically increases with pump fluence. The tr-HHG yield from VO_2 then demonstrates a recovery on the picosecond timescale, much faster than the recovery of its own IR transmissivity. This recovery of the tr-HHG yield is characterized by a biexponential with an amplitude that is nonmonotonic with pump fluence. This recovery has two timescales: a fast one of ~ 300 fs followed by a second slow one of ~ 1.5 ps [see Figure 7.4(c) and Appendix 11.3]. The fast term, here called the $M_1^* \rightarrow M_1^{*,b}$ transition, shows reasonable agreement with the recent numerical calculations describing thermalization of the photodoped carrier distributions [271]. The slow term matches UED measurements of the \mathcal{M} phase formation time [20, 179]. The behavior is also observed in the backward directed tr-HHG (Appendix 11.6) as well as in the tr-HHG dynamics of

the third harmonic driven by 7 μm pulses [Figure 7.4(a) and Figure 7.4(b)]. This is in striking contrast with the tr-HHG measurements on ZnO, where no recovery of the interband harmonics were observed [180]. For our simulations of a simple semiconductor with the same band gap as VO_2 , we see an increase in harmonic yield due to the injection of photodoped carriers (see Appendix 11.4). This increase in yield was also predicted by Wang *et al.* [180] for intraband harmonics and is opposite of what was observed experimentally.

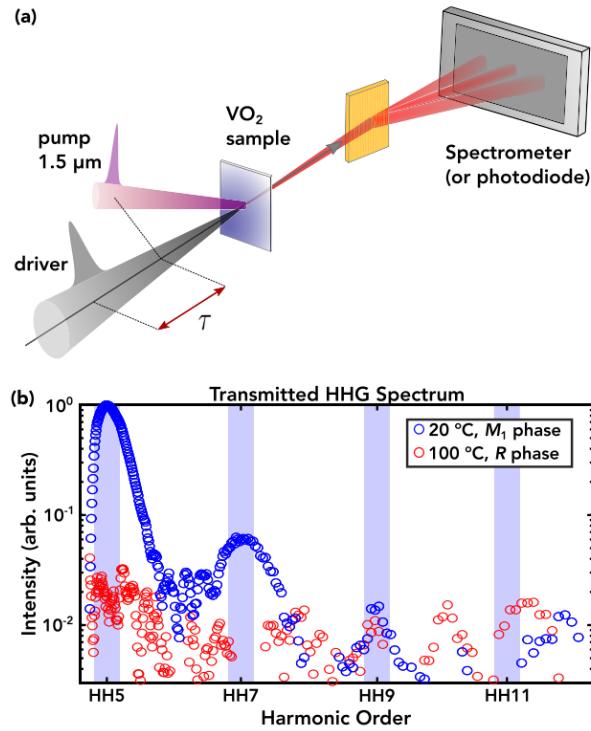


Figure 7.2 Schematic of the experimental setup and transmitted HHG spectrum

Experimental geometry. (a) An 80 fs, MIR driver pulse is used to generate harmonics from a 100 nm thick epitaxial VO_2 sample. The transmitted harmonic spectrum is then collected and recorded using a spectrometer or photodiode. A 50 fs, 1.5 μm pump at variable delay, τ , from the driver is used to photoexcite the IMT. The fluence of the pump can be modulated using a half-waveplate, polarizer energy throttle. (b) The unpumped high harmonic (HH) spectrum driven by 10 μm in the M_1 phase at room temperature of 20 $^\circ\text{C}$ (blue circles) and R phase at 100 $^\circ\text{C}$ (red circles). Blue rectangles indicate locations of expected harmonics.

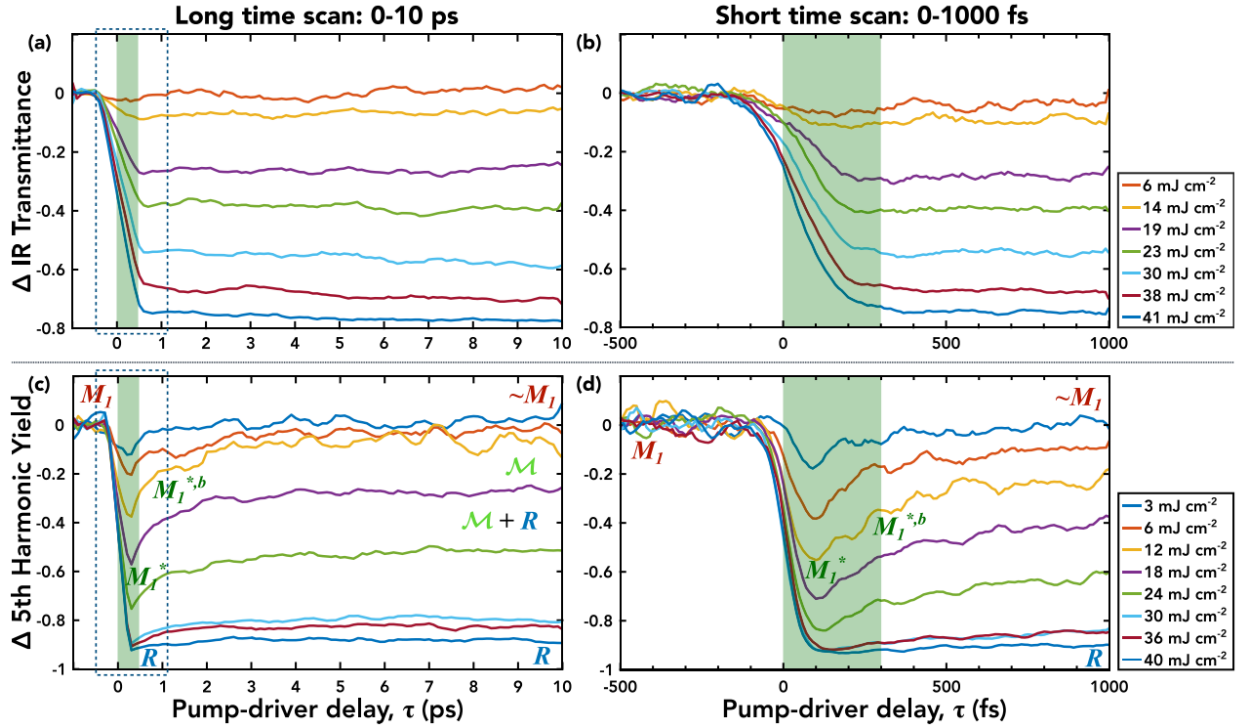


Figure 7.3 Time-resolved IR transmittance and high harmonic yield curves

Change in optical IR transmittance (top) and fifth harmonic yield (bottom). The time dependent change in optical IR transmittance (top) or the fifth harmonic yield (bottom) driven by $10 \mu\text{m}$ following the photoexcited IMT in VO_2 . Negative delays indicate the harmonic generating driver or IR probe pulse arrives before photoexcitation. The various phases of VO_2 are annotated on the curves. No revival of the IR transmittance is observed for long timescales in (a) or short timescales in (b). (c) Long-term recovery and revival of the harmonics as the VO_2 transitions to the \mathcal{M} phase. The amplitude of \mathcal{M} recovery in the HHG yield is plotted as a function of pump fluence in Figure 7.4(d). The dashed rectangles are expanded upon with higher time-resolution in (b) and (d). The shaded green rectangles show the region of the fast dynamics for the $M_1^* \rightarrow M_1^{*,b}$ transition. In both (c) and (d) the suppression of the harmonics in the R phase can be seen for high fluences.

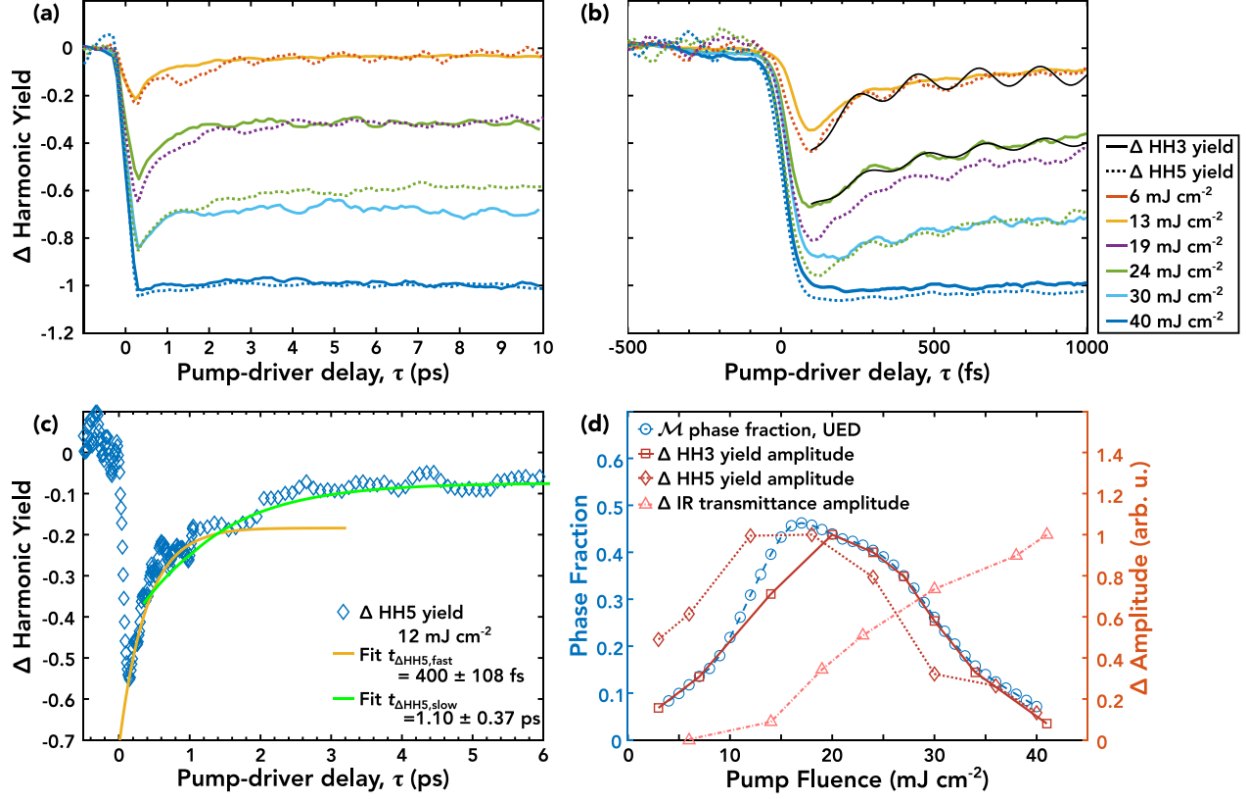


Figure 7.4 HHG, IR transmittance, and UED comparisons

HHG, IR transmittance, and UED comparisons. (a) and (b) Comparison of the fifth harmonic (solid lines, driven by 10 μm) and third harmonic (dashed lines, driven by 7 μm) dynamics for varying pump fluences. Similar dynamics are observed regardless of harmonic probed. Black oscillations indicated in (b) correspond to M_1 phase phonon modes (Appendix 11.5). (c) Biexponential fit of a moderately pumped HHG yield where both the $M_1^e \rightarrow M_1^{e,b}$ and $M_1^{e,b} \rightarrow \mathcal{M}$ transitions are occurring (Appendix 11.3). (d) Extracted phase fractions for the \mathcal{M} phase from UED results [20, 179] for different pump fluences, and the corresponding change in amplitude for the IR transmittance and HHG yield. Note the UED results were pumped with 800 nm, and the tr-HHG was pumped with 1.5 μm .

7.4 Discussion

From UED measurements [20, 179], it is known that the polycrystalline VO_2 sample demonstrates a multi-phase heterogeneous response over this range of pump fluences (3–35 mJ cm^{-2}) due to the concurrence of the $M_1 \rightarrow R$ and $M_1 \rightarrow \mathcal{M}$ transitions. UED measurements showed that the phase fraction of the \mathcal{M} phase increases up to a pump fluence of $\sim 20 \text{ mJ cm}^{-2}$ and then decreases at higher pump fluence where the rutile phase dominates. This is precisely the non-monotonic behavior of the HHG signal recovery observed by the tr-HHG measurements. The amplitude of the HHG yield recovery is shown in Figure 7.4(d) (red squares and diamonds) alongside the phase fraction of the \mathcal{M} phase obtained by UED in [179]. The HHG yield recovery is given by the difference of the average change in harmonic yield for long delays ($\tau = 8\text{--}10 \text{ ps}$) and the minimum change in harmonic yield observed right after t_0 normalized by the maximum change in harmonic

yield from the R phase from $\tau = 8\text{--}10$ ps (pump fluence of 40 mJ cm^{-2}). Note the similarity in shape between the amplitude of HHG recovery and the UED \mathcal{M} phase fraction despite the UED samples being pumped with 800 nm compared to $1.5\text{ }\mu\text{m}$ as presented here. The decreasing monotonic behavior of the IR transmissivity is shown alongside the tr-HHG recovery in Figure 7.4(d) as pink triangles.

The tr-HHG results from both driver wavelengths show a nonmonotonic recovery in the HHG yield through the pump fluence range studied compared with the IR optical transmissivity, which rapidly decreases and then remains always flat over 10 ps , with no recovery observed. Curiously, the HHG yield from the \mathcal{M} phase appears to be very similar to that of the M_1 phase, despite being metallic with a low frequency THz average conductivity $\sim 1/3$ that of the equilibrium metallic R phase [179]. This observation seems to be at odds with those shown in Figure 7.2(b), where the R phase is shown to have negligible HHG yield. The high production of harmonics in the \mathcal{M} phase (see Figure 7.3) indicates that despite this metallic character, as highlighted by a drop of transmissivity that persists for tens of picoseconds [see Figure 7.3(a)], the bands near the Fermi level [see Figure 7.1(b)] must maintain the electronic structure required for HHG [89, 91, 111, 112, 115, 180, 260, 261]. This is a salient observation that does not follow from the earlier studies using more conventional optical spectroscopies, nor was it predicted by theory. These observations may be due to the strong correlations in the material and a hopping-like character to the conductivity, or a different sensitivity of optical and HHG yield to electron localization/delocalization processes and shifts in electronic band structure. However, the most likely explanation seems to be that the \mathcal{M} phase is best described as 1D metal with high conductivity limited to a single crystallographic direction [21]. This direction is most likely to be the monoclinic a axis (equivalent to the rutile c axis), along which the vanadium atoms are dimerized, and antiferroelectric charge ordering in the \mathcal{M} phase has been observed in UED experiments [179]. If the \mathcal{M} phase is a 1D metal, it could simultaneously present metallic conductivity when probed by tr-THz spectroscopy [179] and maintain a high HHG yield as observed in the current measurements. This suggests that the picture presented in Figure 7.1(b) for the \mathcal{M} phase should be modified to include directions perpendicular and parallel to the monoclinic a axis. Along the a axis, there is band overlap similar to R , but perpendicular to the a axis an anharmonic band gap remains, thus fulfilling the conditions for HHG.

We should reiterate that the phase transition to the monoclinic metal phase (\mathcal{M}) is independent of the $M_1 \rightarrow R$, appearing as a parallel transformation channel that is open across a wide range of pump fluences. The \mathcal{M} state is not an intermediary step along the $M_1 \rightarrow R$ transition pathway

as was incorrectly implied in Ref. [273] (see note in Ref. [179]). Here we provide a independent observations of the \mathcal{M} phase, using an all-optical technique. Furthermore, there have been other independent measurements of this \mathcal{M} phase as well [277].

To help further clarify the tr-HHG data interpretation and highlight the salient features of the data presented here, we have performed calculations of the tr-HHG yield for a conventional band-semiconductor model following photoexcitation (Appendix 11.4). These calculations demonstrate that photoexcitation above the band gap (i.e., photodoping electrons and holes) is expected to increase HHG yield in a semiconductor that does not exhibit a substantial band gap renormalization. This is precisely the opposite of the HHG yield dynamics observed in VO_2 following photoexcitation. Thus, the decrease in HHG yield in VO_2 cannot be understood as a direct photocarrier effect. The changes in yield observed is evidence of band gap dynamics in VO_2 : a photoinduced collapse of the band gap followed by partial recovery on the timescale of \mathcal{M} formation over a range of fluences. A more sophisticated modeling of the HHG yield that includes the correlated electron behavior of VO_2 is currently a major theoretical challenge and out of the scope of this paper (see Appendix 11.4).

Another notable feature of the tr-HHG yield is the presence of coherent oscillations during the recovery [see the black curves in Figure 7.4(b)], with timescales matching coherent phonon dynamics. These phonon modes, alongside photodoped electrons, provide a pathway for the excess energy from the photoexcitation to reach equilibrium. Raman spectroscopy studies on both the insulating monoclinic phase and rutile metallic phase show distinct active phonon modes: 18 in the monoclinic phase and 4 in the rutile phase [272, 275, 276, 280]. Despite the low signal-to-noise ratio of our measurements due to the 50 Hz repetition rate of our laser system, we are able to observe oscillations for low to moderate pump fluences up to 30 mJ cm^{-2} for both the fifth harmonic of $10 \text{ }\mu\text{m}$ and third harmonic of $7 \text{ }\mu\text{m}$. They are found to have a frequency on the order of $6 \pm 2 \text{ THz}$ encompassing the lowest two order phonon modes known for monoclinic VO_2 (at 4.4 and 5.7 THz). The persistence of these phonon dynamics remains for pump fluences much higher than those reported in [272, 275, 276] via time-resolved reflectivity measurements and suggest that the tr-HHG technique can map the coherent phonon dynamics [281]. The origin of this modulation can be either a change in band gap, thus modulating the photoexcitation probability, or the anharmonicity of the band. At present, our measurements cannot identify the specific mechanism responding to the phonon modes which leads to the modulation of the tr-HHG yield. Yet our measurements of coherent phonon dynamics via tr-HHG is similar to observations of nuclear dynamics with HHG spectroscopy of photoexcited gas phase molecules [256, 257]. The

presence of these phonon modes for the monoclinic phase VO₂ and not the rutile phase indicates that although there is an initial drop in harmonic yield for the photoexcited state, the material retains monoclinic symmetry, and has not yet transitioned to the rutile phase. In the future, it should be possible to significantly improve the signal-to-noise ratio of these measurements, using mid-IR optical parametric chirped-pulse amplification (OPCPA) running at kHz repetition rates [282] to further investigate the observed modulations. Further details on the oscillations and their analysis can be found in Appendix 11.5.

7.5 Conclusion

We have demonstrated tr-HHG spectroscopy from a strongly correlated material. We have shown that tr-HHG is capable of discriminating and tracking the real-time evolution of the distinct phase transitions and associated coherent phonon dynamics in VO₂, including observations of the hidden metastable \mathcal{M} phase that has no equilibrium analog. This technique provides complementary information to UED and optical measurements of similar nature. As tr-HHG spectroscopy is highly sensitive to the band structure of a material, it can be used to probe phase transitions in materials as their band structures change. For example, we observe that although the metastable \mathcal{M} phase in VO₂ presents with metallic optical properties, the band structure in this phase allows for a high HHG yield that is directly correlated to the \mathcal{M} phase fraction. Due to the sensitivity of tr-HHG, we expect that tr-HHG spectroscopy can be extended to other strongly correlated materials and other solids, to detect some of the promising features listed in [17] and to gain information about the dynamics as the systems evolve through different electronic states. With a simple experimental setup to implement, the tr-HHG spectroscopy technique developed in this work opens the path to the study of how materials evolve and transform to exotic phases under such different conditions as high pressure, high temperature, and photoexcitation. Moreover, with this setup, we can vary the angle of polarization or incidence, paving the way to retrieve parallel information between tr-HHG and other angle resolved spectroscopy measurements for the study of 2D materials.

7.6 Acknowledgments

We thank Antoine Laramée for his technical contributions. We thank Andrew Bruhács and Luke Govia for their scientific discussions. We acknowledge funding from NSERC, FRQNT, MEI, and CFI-MSI. V.G. was supported by the Air Force Office of Science Research under MURI Award

No. FA9550-16-1-0013. M.I. and Á.J.G. acknowledge support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under Grant Agreement No. 899794.

M.R.B and F.L conceived the experiments. M.R.B. performed the experiments with assistance from E.H., V.G., A.L., H.I., and P.L. J.C., N.É., and M.C. fabricated and characterized the samples. Á.J.G., R.E.F.S., and M.I. performed the theoretical calculations. M.R.B. analyzed the results with support from H.I. and F.L. M.R.B. wrote the manuscript and supplementary information with significant contributions from V.G., A.L., H.I., M.R.O., B.J.S., and F.L. All authors contributed to revising and editing the manuscript.

8 ÉTUDE DE LA TRANSITION DE PHASE DU VO₂ EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION

Dans l'article du chapitre précédent, nous avons montré que la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés permet de suivre les dynamiques de la transition de phase d'isolant à métal du VO₂. Les harmoniques sont effectivement sensibles aux changements dans la structure de bandes et à la distribution des électrons du VO₂ lors de l'IMT. Les échelles de temps mesurées pour les différentes dynamiques sont comparables à celles obtenues par UED [20, 179]. De plus, nous avons observé la présence d'oscillations cohérentes, dont les périodes correspondent à des phonons du VO₂ monoclinique, lors des mesures d'harmoniques dans l'échantillon photoexcité. Cela confirme d'autant plus la sensibilité de la méthode aux différentes modifications de la structure du matériau.

8.1 Mise en contexte et méthodologie

Les expériences présentées dans ce chapitre ont deux principaux objectifs. Premièrement, il s'agit de confirmer que les harmoniques constituent une sonde universelle pour l'étude des dynamiques ultrarapides dans les solides. Pour ce faire, des mesures résolues en temps seront effectuées à l'aide d'harmoniques au-dessus et au-dessous de la bande interdite du VO₂, soit 0,68 eV ou 1,815 μm , afin de déterminer si leurs comportements diffèrent. Deuxièmement, nous voulons étudier l'impact de la longueur d'onde de photoexcitation sur la transition de phase.

Le montage expérimental présenté à la Figure 8.1 est très similaire à celui du chapitre précédent, avec quelques améliorations pour la stabilité. Le montage requis pour ces expériences représente un certain défi, car il doit rendre possible le passage d'une longueur d'onde à une autre autant pour la pompe que pour la sonde. Il doit donc être particulièrement flexible et robuste. Toutes les mesures ont été réalisées à partir de la source laser titane-saphir à 50 kHz du laboratoire ALLS. En partant de la droite de la figure, des impulsions d'environ 2,5 mJ et 40 fs, centrées à 800 nm, sont disponibles en sortie d'un premier compresseur. Un séparateur de faisceau 50/50 permet de diviser l'énergie entre le bras de pompe et le bras de sonde.

Pour la sonde, les impulsions à 800 nm servent d'abord à générer un signal et un *idler* dans le NIR en sortie d'un OPA commercial (TOPAS, *Light Conversion*). La longueur d'onde du signal et de l'idler est ajustée en fonction de la longueur d'onde souhaitée dans le MIR. Le signal en sortie est amplifié à nouveau dans un BBO (type I, 20 mm \times 20 mm \times 1 mm) à l'aide d'impulsions de haute énergie (environ 13 mJ) provenant du second compresseur. Le signal et l'*idler* obtenus ont

une énergie totale d'environ 7 mJ. Le signal et l'*idler* sont ensuite superposés spatialement et temporellement, à l'aide d'un interféromètre, dans un cristal de DFG pour générer le MIR.

Deux longueurs d'onde fondamentales ont été sélectionnées, soit 7 μm et 3,7 μm , pour la génération d'harmoniques de part et d'autre de la bande interdite du VO_2 . En effet, le 3^e harmonique de 7 μm est sous la bande interdite ($\text{HH3} \approx 2,4 \mu\text{m}$), tandis que celui de 3,7 μm est au-dessus ($\text{HH3} \approx 1,3 \mu\text{m}$). Il est important de noter que les longueurs d'onde ont également été spécifiquement choisies pour éviter les raies d'absorption de la vapeur d'eau dans l'air. Pour générer 7 μm , le signal et l'*idler* en sortie de l'OPA sont respectivement centrés à 1,4 μm et 1,9 μm et un cristal de GaSe est utilisé pour la DFG alors que dans le cas de 3,7 μm , ils sont centrés à 1,3 μm et 2 μm puis la DFG est générée dans un cristal de LGSe. Une fois le signal de MIR généré, il est focalisé sur l'échantillon de VO_2 pour la génération d'harmoniques d'ordres élevés. Nous nous concentrons sur l'harmonique d'ordre 3 en transmission, qui est refocalisée dans une photodiode pour la détection.

Revenons maintenant au bras de pompe, après le séparateur de faisceau 50/50. Nous avons fait le choix de comparer les longueurs d'onde de pompe suivantes : 1500 nm, 800 nm et 400 nm. Dans un premier cas, les impulsions centrées à 800 nm servent directement de pompe ou peuvent être doublées à 400 nm grâce à un cristal de BBO ajusté pour la SHG. Dans un autre cas, pour la pompe dans le NIR, un second OPA commercial (TOPAS, *Light Conversion*) permet de générer un *idler* à la longueur d'onde souhaitée, soit environ 1500 nm. Le signal est simplement filtré en sortie de l'OPA. Des filtres spatiaux ont été ajoutés au bras de pompe pour s'assurer de la qualité du profil de faisceau et l'énergie des impulsions est ajustée à l'aide d'un système de polariseur couplé à une lame demi-onde. La pompe est focalisée sur l'échantillon, en s'assurant de maintenir un diamètre de faisceau au moins deux fois plus grand que celui de la sonde pour que la photoexcitation soit uniforme.

Pour les mesures d'harmoniques résolues en temps, une platine de translation permet de varier le délai entre la pompe et la sonde et la photodiode fait l'acquisition du signal d'harmonique du VO_2 en fonction du délai pour différentes fluences de pompe. L'échantillon de VO_2 utilisé dans le cadre de ces expériences a été fabriqué par PLD au LMN de l'INRS par le groupe du Prof. Chaker. Il s'agit d'un échantillon monocristallin constitué de couches minces de 100 nm d'épaisseur déposées sur un substrat de saphir. La caractérisation structurale par XRD de cet échantillon est présentée dans la section 4.3.

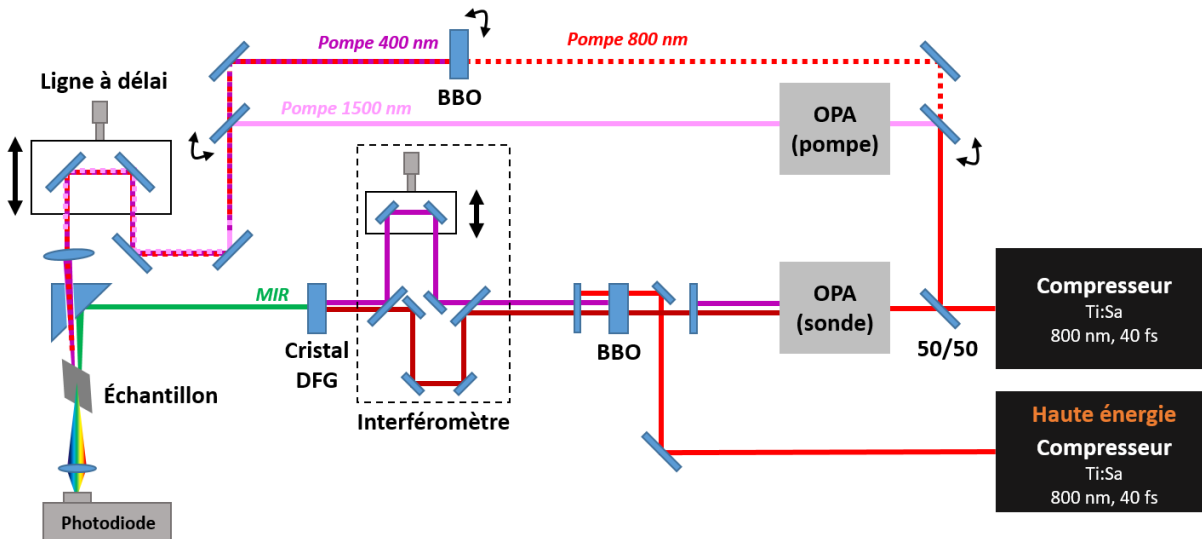
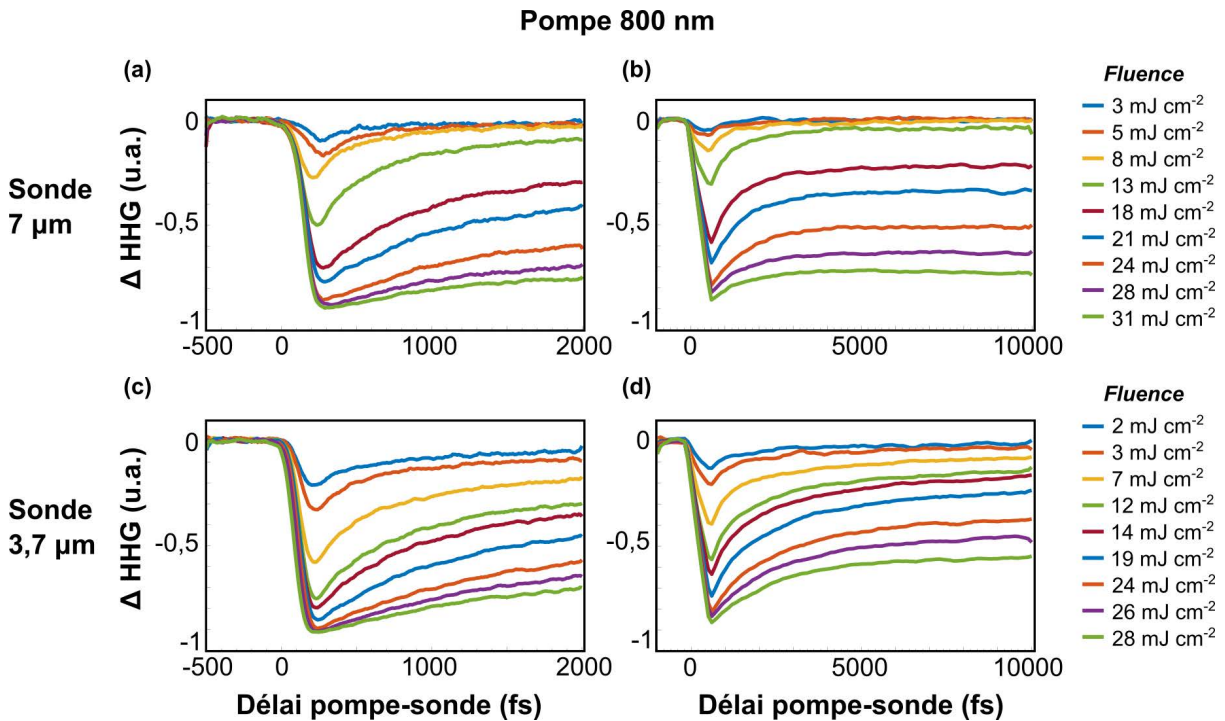


Figure 8.1 Schéma du montage de spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés
Schéma du montage pompe-sonde pour la spectroscopie d'harmoniques dans le VO₂.

8.2 Résultats et discussion

Dans un premier temps, afin de valider l'universalité de la sonde, nous avons mesuré la variation du signal du 3^e harmonique en fonction du délai pompe-sonde pour deux longueurs d'onde de sonde : 7 μm et 3,7 μm . Dans les deux cas, l'échantillon de VO₂ était pompé à 800 nm. La Figure 8.2 (a) et (b) illustre la variation du 3^e harmonique de 7 μm en fonction du délai pour des fluences de pompe variant de 3 mJ cm^{-2} à 31 mJ cm^{-2} . La Figure 8.2 (b) montre une échelle de temps assez longue, qui s'étire jusqu'à 10 ps, tandis que la Figure 8.2 (a) présente un agrandissement de la zone de -500 fs à 2000 fs. Les délais négatifs correspondent au temps avant que la pompe ne parvienne à l'échantillon. Au délai 0, lorsque la pompe arrive, on observe une chute immédiate du signal d'harmonique suivi d'une récupération totale jusqu'à environ 8 mJ cm^{-2} . Au-delà de ce seuil de fluence, on observe une récupération partielle des harmoniques, mais ils ne reviennent pas à leur niveau initial avant plusieurs dizaines de picosecondes. Ces observations sont cohérentes avec les résultats du chapitre précédent. La Figure 8.2 (c) et (d) présente la variation du 3^e harmonique de 3,7 μm en fonction du délai pompe-sonde. L'intervalle de fluences est le même que celui des mesures à 7 μm (en tenant compte de l'erreur sur le calcul de la fluence, qui est d'au moins quelques mJ cm^{-2}). On observe les mêmes tendances que pour la Figure 8.2 (a) et (b). Il n'y a pas de récupération du signal des harmoniques au-delà du seuil de 7 mJ cm^{-2} , dans l'intervalle de mesure jusqu'à 10 ps. On peut donc conclure qu'il n'y pas de différences notables entre le comportement des harmoniques d'énergie sous la bande interdite du VO₂ (3^e harmonique de 7 μm) et au-dessus de la bande interdite (3^e harmonique de 3,7 μm) à la suite de la

photoexcitation. Cela semble donc confirmer que les harmoniques représentent une sonde universelle pour l'étude des dynamiques ultrarapides dans les solides.



Comparaison du comportement de deux sondes différentes, la 3^e harmonique de 7 μm en haut (a)-(b) et celle de 3,7 μm en bas (c)-(d). Les graphiques de gauche (a)-(c) montrent les mesures d'harmoniques résolues en temps sur des échelles courtes (-500 fs à 2000 fs) et ceux de droites (b)-(d), les échelles de temps plus longues, jusqu'à 10 ps. Les mesures ont toutes été effectuées en pompant l'échantillon à 800 nm, à diverses fluences.

Dans un deuxième temps, nous avons examiné l'effet de la longueur d'onde de photoexcitation de la transition de phase du VO_2 dans les mesures d'harmoniques résolues en temps. Les expériences ont été effectuées avec une pompe à 1500 nm, à 800 nm et à 400 nm.

Il est important de noter que quelques mesures de transmissivité ont été réalisées au préalable, puisqu'il s'agit historiquement de la technique de référence dans le VO_2 [27, 174]. Comme nous l'avons déjà remarqué dans le chapitre précédent, contrairement au signal d'harmonique, aucune récupération (partielle ou totale) de la transmissivité n'est observée sur toute la plage de temps des mesures. Pour les pompes à 1500 nm et 800 nm, on arrive à faire chuter complètement la transmissivité de la sonde en augmentant la fluence de pompe. Cependant, une différence notable apparaît pour la pompe à 400 nm : l'échantillon est endommagé avant que la fluence nécessaire pour la chute complète de transmissivité puisse être atteinte. Nous verrons que ce phénomène est également observé dans les mesures d'harmoniques résolues en temps.

La Figure 8.3 présente la variation du signal harmonique du 3^e harmonique de 7 μm en fonction du délai pour trois longueurs d'onde de pompe différentes, soit 1500 nm, 800 nm et 400 nm. Contrairement à la Figure 8.2, ici la sonde demeure la même et on cherche à étudier l'effet de la longueur d'onde de photoexcitation. Les courbes de la Figure 8.3 (a) pompées à 1500 nm montrent sensiblement le même comportement que celles de la Figure 8.3 (a), pompées à 800 nm. En effet, pour des fluences de pompe entre environ 3 mJ cm^{-2} et 10 mJ cm^{-2} , le signal d'harmonique chute au délai 0 puis on observe une récupération totale dans l'intervalle de 2 ps. Pour des fluences de plus élevé, il y a une récupération partielle des harmoniques, jusqu'à environ 24 mJ cm^{-2} . Au-delà, les harmoniques sont presque complètement supprimées. Encore une fois, ces résultats sont en accord avec les conclusions de l'article du chapitre précédent. Le contraste est frappant avec les mesures d'harmoniques résolues en temps pour la pompe à 400 nm de la Figure 8.3 (c). En effet, le signal d'harmonique chute à partir du délai 0, puis la récupération est totale sur l'intervalle de 2 ps jusqu'à une fluence d'environ 5 mJ cm^{-2} . Cependant, comme dans le cas des mesures de transmissivité, il est impossible de supprimer complètement le signal avant d'atteindre le seuil de dommage de l'échantillon [283].

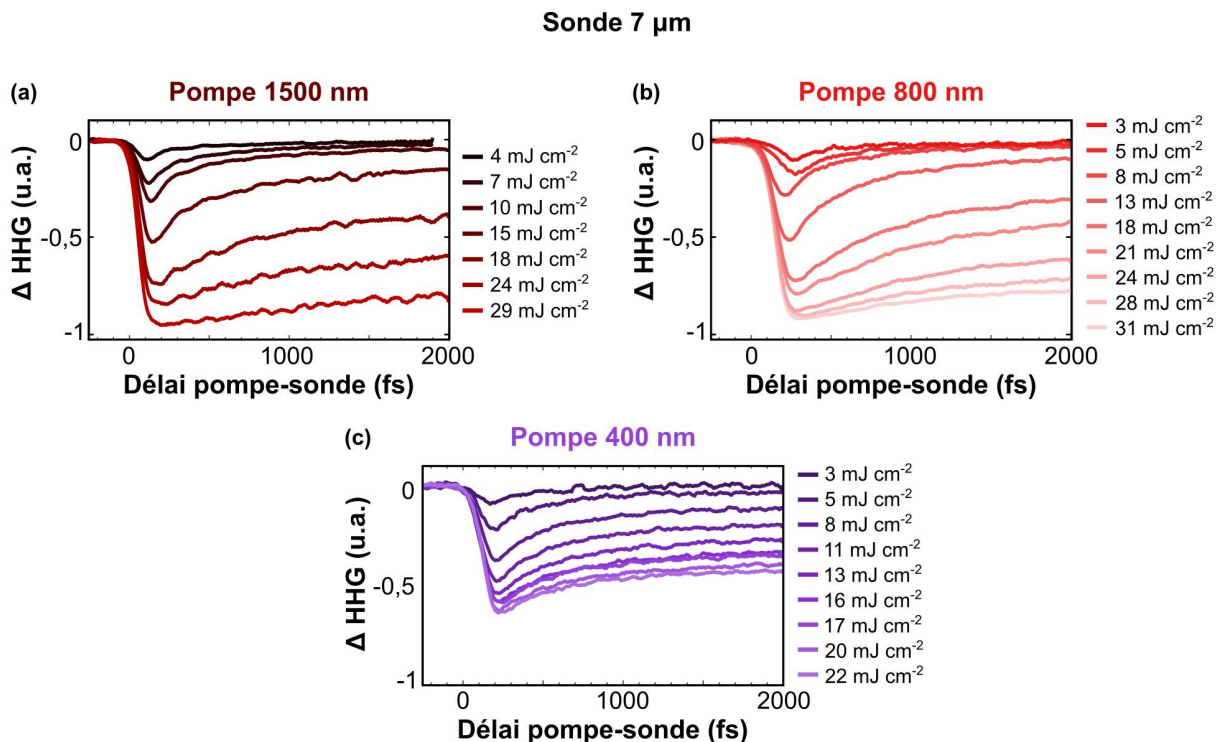


Figure 8.3 Mesures d'harmoniques résolues en temps pour trois longueurs d'onde de pompe

Comparaison des mesures d'harmoniques résolues en temps à trois longueurs d'onde de photoexcitation (a) 1500 nm, (b) 800 nm et (c) 400 nm. Pour ces trois graphiques, la longueur d'onde de sonde est fixe (3^e harmonique de 7 μm).

Cette longueur d'onde plus courte correspond à des photons beaucoup plus énergétiques. La photoexcitation génère rapidement un nuage d'électrons de densité élevée. On pourrait supposer qu'à 400 nm, il est plus probable de photoioniser des électrons du matériau ce qui entraîne éventuellement des dommages. En effet, peu de photons seraient nécessaires pour la photoionisation : un premier photon pourrait exciter un électron, puis un deuxième photon viendrait exciter le même électron, endommageant ainsi rapidement l'échantillon [118].

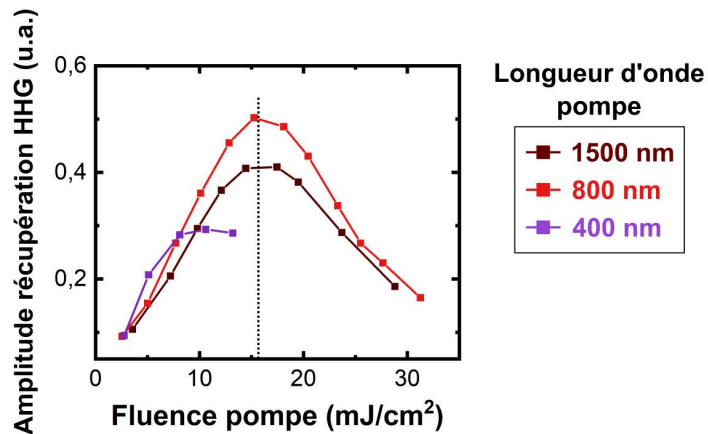


Figure 8.4 Amplitude de récupération des harmoniques en fonction de la fluence de pompe

Comparaison de l'amplitude de récupération du signal harmonique (3^e harmonique de 7 μm) en fonction de la fluence de pompe pour différentes longueurs d'onde de pompe : 1500 nm, 800 nm et 400 nm.

La Figure 8.4 met en évidence les différences notables dans le comportement des harmoniques en fonction de la longueur d'onde de photoexcitation. Chaque point correspond à l'amplitude de récupération des harmoniques pour une fluence de pompe donnée. Cette amplitude est calculée à partir des courbes de la Figure 8.3, qui se prolongent au-delà de 2000 fs comme dans la Figure 8.2 (b). Chaque point est obtenu en faisant la différence entre le signal harmonique après 8 à 10 ps et le minimum du signal harmonique mesuré (toujours près du délai 0) pour une fluence de pompe donnée. Chaque courbe de la Figure 8.3 donne donc un point sur la Figure 8.4. Lorsque le VO₂ est photoexcité à 1500 nm et à 800 nm, respectivement en brun et en rouge dans la Figure 8.4, l'amplitude de récupération atteint son maximum pour la même fluence, soit environ 15 mJ cm⁻². L'amplitude de récupération des harmoniques pompés à 400 nm est présentée sur la même figure, en violet. Contrairement aux deux autres longueurs d'onde de pompe, la récupération maximale se situe près de 10 mJ cm⁻². On note également que le seuil de dommage du VO₂ est atteint peu après cette fluence de récupération maximale. Cela confirme donc la différence entre 400 nm et les autres longueurs d'onde de pompe testées. Il est important de noter que les

mesures de fluence présentant des incertitudes élevées, il est généralement plus intéressant de comparer des valeurs relatives plutôt que des seuils exacts d'une expérience à l'autre.

Il serait intéressant d'effectuer des mesures à des longueurs d'onde de photoexcitation intermédiaires entre 800 nm et 400 nm afin de déterminer s'il existe un seuil à partir duquel la réponse des harmoniques change drastiquement ou si la fluence pour la récupération maximale se décale graduellement vers des valeurs de plus en plus faibles.

9 CONCLUSION

En conclusion, cette thèse met en évidence l'efficacité de la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés pour sonder les dynamiques ultrarapides dans les solides. Cette technique a permis d'étudier en particulier la transition de phase d'isolant à métal dans le VO_2 , un matériau fortement corrélé, avec une résolution temporelle atteignant les femtosecondes. Ces mesures ont enrichi notre compréhension des mécanismes sous-jacents à cette transition. En comparant les résultats obtenus avec la diffraction d'électrons ultrarapide, nous avons pu suivre en temps réel de manière indirecte l'évolution des différentes phases du VO_2 , y compris sa phase monoclinique métallique \mathcal{M} métastable. Cela confirme le potentiel de cette approche pour l'étude d'autres solides aux propriétés exotiques, comme les matériaux 2D. Nous avons également effectué des mesures d'harmoniques résolues en temps pour des harmoniques au-dessus et en dessous de la bande interdite du VO_2 . Les résultats obtenus tendent à confirmer que les harmoniques constituent une sonde universelle des dynamiques ultrarapides dans les solides, puisque leur comportement ne varie pas selon leur ordre. Nous avons aussi étudié la transition de phase du VO_2 en fonction de la longueur d'onde de photoexcitation. Les résultats semblent montrer qu'au-delà d'une certaine longueur d'onde, pour des photons très énergétiques, le seuil de dommage du matériau est atteint avant que l'on puisse observer l'ensemble des états de la transition de phase à l'aide de la spectroscopie d'harmoniques d'ordres élevés.

Par ailleurs, nous avons mis au point une méthodologie pour identifier précisément l'orientation des axes cristallins des échantillons de VO_2 . Cela pave la voie à des expériences de spectroscopie d'harmoniques résolue en angle, qui en révéleront davantage sur la nature de la phase \mathcal{M} . Ces expériences pourront d'ailleurs être réalisées sur les systèmes laser ytterbium à haut taux de répétition désormais disponibles au laboratoire ALLS.

En ce sens, des travaux sur la compression d'impulsions laser ultra-brèves ont été réalisés. Nous avons montré que les gaz moléculaires constituent une alternative efficace aux gaz nobles pour la compression non linéaire dans les fibres à cœur creux. Cette technique pourrait donc être appliquée pour la compression d'impulsions de systèmes laser à haut taux de répétition, comme les lasers ytterbium.

Enfin, nous avons démontré que la commutation optique résolue en fréquences (FROSt) permet de caractériser des impulsions jusqu'à un taux de répétition de 500 kHz. Le FROSt serait donc idéal pour la caractérisation de l'ensemble des impulsions générées à partir des lasers ytterbium.

De nouveaux matériaux au temps de relaxation encore plus rapide pourraient être étudiés afin de repousser encore plus les limites de taux de répétition.

En somme, les travaux de recherche de cette thèse ont permis de faire quelques pas dans la direction d'une meilleure compréhension fondamentale des matériaux fortement corrélés, en particulier le VO_2 et sa transition de phase, qui mèneront peut-être éventuellement à des applications technologiques plus performantes du VO_2 .

10 BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, no. 4736, pp. 493-494, 1960, doi: 10.1038/187493a0.
- [2] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, "60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser," *Optics Letters*, vol. 16, no. 1, pp. 42-44, 1991, doi: 10.1364/OL.16.000042.
- [3] A. H. Zewail, "Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, no. 15, pp. 2586-2631, 2000, doi: 10.1002/1521-3773(20000804)39:15<2586::AID-ANIE2586>3.0.CO;2-O.
- [4] L. Young *et al.*, "Roadmap of ultrafast x-ray atomic and molecular physics," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 51, no. 3, pp. 032003-032003, 2018, doi: 10.1088/1361-6455/AA9735.
- [5] J. Itatani *et al.*, "Tomographic imaging of molecular orbitals," *Nature*, vol. 432, no. 7019, pp. 867-871, 2004, doi: 10.1038/nature03183.
- [6] S. Baker *et al.*, "Probing Proton Dynamics in Molecules on an Attosecond Time Scale," *Science*, vol. 312, no. 5772, pp. 424-427, 2006, doi: 10.1126/science.1123904.
- [7] P. M. Kraus *et al.*, "Measurement and laser control of attosecond charge migration in ionized iodoacetylene," *Science*, vol. 350, no. 6262, pp. 790-795, 2015, doi: 10.1126/science.aab2160.
- [8] S. Ghimire, A. D. DiChiara, E. Sistrunk, P. Agostini, L. F. DiMauro, and D. A. Reis, "Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal," *Nature Physics*, vol. 7, no. 2, pp. 138-141, 2011, doi: 10.1038/nphys1847.
- [9] O. Schubert *et al.*, "Sub-cycle control of terahertz high-harmonic generation by dynamical Bloch oscillations," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 119-123, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.349.
- [10] Y. S. You, D. A. Reis, and S. Ghimire, "Anisotropic high-harmonic generation in bulk crystals," *Nature Physics*, vol. 13, no. 4, pp. 345-349, 2017, doi: 10.1038/nphys3955.
- [11] H. Kim, S. Han, Y. W. Kim, S. Kim, and S. W. Kim, "Generation of Coherent Extreme-Ultraviolet Radiation from Bulk Sapphire Crystal," *ACS Photonics*, vol. 4, no. 7, pp. 1627-1632, 2017, doi: 10.1021/acsphotonics.7b00350.
- [12] T. Nubbemeyer *et al.*, "1 kW, 200 mJ picosecond thin-disk laser system," *Optics Letters*, vol. 42, no. 7, pp. 1381-1384, 2017, doi: 10.1364/OL.42.001381.
- [13] B. E. Schmidt, A. Hage, T. Mans, F. Légaré, and H. J. Wörner, "Highly stable, 54mJ Yb-InnoSlab laser platform at 0.5kW average power," *Optics Express*, vol. 25, no. 15, pp. 17549-17555, 2017, doi: 10.1364/OE.25.017549.
- [14] J. S. Feehan, J. H. V. Price, T. J. Butcher, W. S. Brocklesby, J. G. Frey, and D. J. Richardson, "Efficient high-harmonic generation from a stable and compact ultrafast Yb-fiber laser producing 100 μ J, 350 fs pulses based on bendable photonic crystal fiber," *Applied Physics B*, vol. 123, no. 1, pp. 43-43, 2017, doi: 10.1007/s00340-016-6620-8.

- [15] M. Nisoli, S. De Silvestri, and O. Svelto, "Generation of high energy 10 fs pulses by a new pulse compression technique," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 20, pp. 2793-2795, 1996, doi: 10.1063/1.116609.
- [16] L. Vidas *et al.*, "Does VO₂ Host a Transient Monoclinic Metallic Phase?," *Physical Review X*, vol. 10, no. 3, pp. 031047-031047, 2020, doi: 10.1103/physrevx.10.031047.
- [17] D. N. Basov, R. D. Averitt, and D. Hsieh, "Towards properties on demand in quantum materials," *Nature Materials*, vol. 16, no. 11, pp. 1077-1088, 2017, doi: 10.1038/nmat5017.
- [18] Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan, "Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions," *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 337-367, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100347.
- [19] J. S. Schalch *et al.*, "Broadband electrically tunable VO₂-Metamaterial terahertz switch with suppressed reflection," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 62, no. 8, pp. 2782-2790, 2020, doi: 10.1002/MOP.32354.
- [20] V. R. Morrison *et al.*, "A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO₂ revealed by ultrafast electron diffraction," *Science*, vol. 346, no. 6208, pp. 445-448, 2014, doi: 10.1126/science.1253779.
- [21] F. Grandi, A. Amaricci, and M. Fabrizio, "Unraveling the Mott-Peierls intrigue in vanadium dioxide," *Physical Review Research*, vol. 2, no. 1, pp. 013298-013298, 2020, doi: 10.1103/PhysRevResearch.2.013298.
- [22] M. Müller *et al.*, "10.4 kW coherently combined ultrafast fiber laser," *Optics Letters*, vol. 45, no. 11, pp. 3083-3083, 2020, doi: 10.1364/ol.392843.
- [23] N. C. Geib *et al.*, "Discrete dispersion scan setup for measuring few-cycle laser pulses in the mid-infrared," *Optics Letters*, vol. 45, no. 18, pp. 5295-5298, 2020, doi: 10.1364/OL.403362.
- [24] R. Hollinger *et al.*, "Role of free-carrier interaction in strong-field excitations in semiconductors," *Physical Review B*, vol. 104, no. 3, pp. 035203-035203, 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.104.035203.
- [25] E. Haddad *et al.*, "Molecular gases for pulse compression in hollow core fibers," *Optics Express*, vol. 26, no. 19, pp. 25426-25436, 2018, doi: 10.1364/OE.26.025426.
- [26] E. Haddad *et al.*, "Complete characterization of a Yb-based OPA at a high repetition rate using frequency resolved optical switching," *Optics Express*, vol. 31, no. 16, pp. 25840-25849, 2023, doi: 10.1364/OE.494658.
- [27] M. R. Bionta *et al.*, "Tracking ultrafast solid-state dynamics using high harmonic spectroscopy," *Physical Review Research*, vol. 3, no. 2, pp. 023250-023250, 2021, doi: 10.1103/PhysRevResearch.3.023250.
- [28] J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, 2 ed. Academic Press, 2006, pp. 1-680.
- [29] A. Borzsonyi, A. P. Kovacs, and K. Osvay, "What We Can Learn about Ultrashort Pulses by Linear Optical Methods," *Applied Sciences*, vol. 3, no. 2, pp. 515-544, 2013, doi: 10.3390/APP3020515.
- [30] R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, and F. Krausz, "Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers," *Optics Letters*, vol. 19, no. 3, pp. 201-203, 1994, doi: 10.1364/OL.19.000201.

- [31] E. J. Mayer, J. Möbius, A. Euteneuer, W. W. Rühle, and R. Szipöcs, "Ultrabroadband chirped mirrors for femtosecond lasers," *Optics Letters*, vol. 22, no. 8, pp. 528-530, 1997, doi: 10.1364/OL.22.000528.
- [32] N. Bonod and J. Néauport, "Optical performance and laser induced damage threshold improvement of diffraction gratings used as compressors in ultra high intensity lasers," *Optics Communications*, vol. 260, no. 2, pp. 649-655, 2006, doi: 10.1016/J.OPTCOM.2005.10.069.
- [33] N. Bonod and J. Neauport, "Diffraction gratings: from principles to applications in high-intensity lasers," *Advances in Optics and Photonics*, vol. 8, no. 1, pp. 156-199, 2016, doi: 10.1364/AOP.8.000156.
- [34] E. B. Treacy, "Compression of picosecond light pulses," *Physics Letters A*, vol. 28, no. 1, pp. 34-35, 1968, doi: 10.1016/0375-9601(68)90584-7.
- [35] E. B. Treacy, "Optical Pulse Compression With Diffraction Gratings," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 5, no. 9, pp. 454-458, 1969, doi: 10.1109/JQE.1969.1076303.
- [36] O. E. Martinez, "3000 Times Grating Compressor with Positive Group Velocity Dispersion: Application to Fiber Compensation in 1.3-1.6 μm Region," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 23, no. 1, pp. 59-64, 1987, doi: 10.1109/JQE.1987.1073201.
- [37] R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon, "Negative dispersion using pairs of prisms," *Optics Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 150-152, 1984, doi: 10.1364/OL.9.000150.
- [38] D. Strickland and G. Mourou, "Compression of amplified chirped optical pulses," *Optics Communications*, vol. 55, no. 6, pp. 447-449, 1985, doi: 10.1016/0030-4018(85)90151-8.
- [39] M. Pessot, P. Maine, and G. Mourou, "1000 times expansion/compression of optical pulses for chirped pulse amplification," *Optics Communications*, vol. 62, no. 6, pp. 419-421, 1987, doi: 10.1016/0030-4018(87)90011-3.
- [40] G. A. Mourou, T. Tajima, and S. V. Bulanov, "Optics in the relativistic regime," *Reviews of Modern Physics*, vol. 78, no. 2, pp. 309-371, 2006, doi: 10.1103/RevModPhys.78.309.
- [41] V. Cardin, N. Thiré, S. Beaulieu, V. Wanie, F. Légaré, and B. E. Schmidt, "0.42 TW 2-cycle pulses at 1.8 μm via hollow-core fiber compression," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 18, pp. 181101-181101, 2015, doi: 10.1063/1.4934861.
- [42] V. Gruson *et al.*, "2.5 TW, two-cycle IR laser pulses via frequency domain optical parametric amplification," *Optics Express*, vol. 25, no. 22, pp. 27706-27714, 2017, doi: 10.1364/OE.25.027706.
- [43] P. Wang *et al.*, "2.6 mJ/100 Hz CEP-stable near-single-cycle 4 μm laser based on OPCPA and hollow-core fiber compression," *Optics Letters*, vol. 43, no. 9, pp. 2197-2200, 2018, doi: 10.1364/OL.43.002197.
- [44] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, 2 ed. Wiley, 2007, pp. 1-1177.
- [45] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3 ed. Academic Press, 2008, pp. 1-640.
- [46] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics," *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 119-119, 1961, doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.

- [47] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, "Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric," *Physical Review*, vol. 127, no. 6, pp. 1939-1939, 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.1918.
- [48] H. Liu, J. Yao, and A. Puri, "Second and third harmonic generation in BBO by femtosecond Ti: sapphire laser pulses," *Optics Communications*, vol. 109, no. 1-2, pp. 139-144, 1994, doi: 10.1016/0030-4018(94)90751-X.
- [49] A. Borsutzky, R. Brüngrer, C. Huang, and R. Wallenstein, "Harmonic and Sum-Frequency Generation of Pulsed Laser Radiation in BBO, LBO, and KD*P," *Applied Physics B*, vol. 52, no. 1, pp. 55-62, 1991, doi: 10.1007/BF00405687/METRICS.
- [50] O. Gobert *et al.*, "Efficient broadband 400 nm noncollinear second-harmonic generation of chirped femtosecond laser pulses in BBO and LBO," *Applied Optics*, vol. 53, no. 12, pp. 2646-2655, 2014, doi: 10.1364/AO.53.002646.
- [51] J. Zheng, S. Zhao, Q. Wang, X. Zhang, and L. Chen, "Influence of thermal effect on KTP type-II phase-matching second-harmonic generation," *Optics Communications*, vol. 199, no. 1-4, pp. 207-214, 2001, doi: 10.1016/S0030-4018(01)01481-X.
- [52] A. Aghigh, S. Bancelin, M. Rivard, M. Pinsard, H. Ibrahim, and F. Légaré, "Second harmonic generation microscopy: a powerful tool for bio-imaging," *Biophysical Reviews*, vol. 15, no. 1, pp. 43-70, 2023, doi: 10.1007/S12551-022-01041-6.
- [53] V. Petrov, "Frequency down-conversion of solid-state laser sources to the mid-infrared spectral range using non-oxide nonlinear crystals," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 42, pp. 1-106, 2015, doi: 10.1016/J.PQUANTELEC.2015.04.001.
- [54] M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, and D. K. Negus, "Widely tunable femtosecond optical parametric amplifier at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier," *Optics Letters*, vol. 19, no. 22, pp. 1855-1857, 1994, doi: 10.1364/OL.19.001855.
- [55] M. Bradler and E. Riedle, "Sub-20 fs μ J-energy pulses tunable down to the near-UV from a 1 MHz Yb-fiber laser system," *Optics Letters*, vol. 39, no. 9, pp. 2588-2591, 2014, doi: 10.1364/OL.39.002588.
- [56] R. R. Alfano and S. L. Shapiro, "Emission in the Region 4000 to 7000 Å Via Four-Photon Coupling in Glass," *Physical Review Letters*, vol. 24, no. 11, pp. 584-587, 1970, doi: 10.1103/PhysRevLett.24.584.
- [57] S. B. Mirov *et al.*, "Frontiers of Mid-IR Lasers Based on Transition Metal Doped Chalcogenides," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 24, no. 5, pp. 1-29, 2018, doi: 10.1109/JSTQE.2018.2808284.
- [58] S. Duval, M. Bernier, V. Fortin, J. Genest, M. Piché, and R. Vallée, "Femtosecond fiber lasers reach the mid-infrared," *Optica*, vol. 2, no. 7, pp. 623-626, 2015, doi: 10.1364/OPTICA.2.000623.
- [59] R. A. Kaindl, F. Eickemeyer, M. Woerner, and T. Elsaesser, "Broadband phase-matched difference frequency mixing of femtosecond pulses in GaSe: Experiment and theory," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 8, pp. 1060-1062, 1999, doi: 10.1063/1.124596.
- [60] F. Rotermund, V. Petrov, and F. Noack, "Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4–12 μ m) using HgGa₂S₄ and AgGaS₂," *Optics Communications*, vol. 185, no. 1-3, pp. 177-183, 2000, doi: 10.1016/S0030-4018(00)00987-1.

- [61] R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner, and M. Woerner, "Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μm ," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 17, no. 12, pp. 2086-2094, 2000, doi: 10.1364/JOSAB.17.002086.
- [62] Á. Börzsönyi, Z. Heiner, A. P. Kovács, M. P. Kalashnikov, and K. Osvay, "Measurement of pressure dependent nonlinear refractive index of inert gases," *Optics Express*, vol. 18, no. 25, pp. 25847-25854, 2010, doi: 10.1364/OE.18.025847.
- [63] C. Brée, A. Demircan, and G. Steinmeyer, "Method for Computing the Nonlinear Refractive Index via Keldysh Theory," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 46, no. 4, pp. 433-437, 2010, doi: 10.1109/JQE.2009.2031599.
- [64] E. A. J. Marcatili and R. A. Schmelzter, "Hollow Metallic and Dielectric Waveguides for Long Distance Optical Transmission and Lasers," *Bell System Technical Journal*, vol. 43, no. 4, pp. 1783-1809, 1964, doi: 10.1002/J.1538-7305.1964.TB04108.X.
- [65] R. L. Abrams, "Coupling Losses in Hollow Waveguide Laser Resonators," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 8, no. 11, pp. 838-843, 1972, doi: 10.1109/JQE.1972.1076875.
- [66] A. H. Chin, O. G. Calderón, and J. Kono, "Extreme Midinfrared Nonlinear Optics in Semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 15, pp. 3292-3295, 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.86.3292.
- [67] S. Han *et al.*, "Extraction of higher-order nonlinear electronic response in solids using high harmonic generation," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 3272, 2019/07/22 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11096-x.
- [68] L. V. Keldysh, "Ionization in the field of a strong electromagnetic wave," *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)*, vol. 20, no. 5, pp. 1307-1314, 1965.
- [69] S. Ghimire *et al.*, "Strong-field and attosecond physics in solids," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 47, no. 20, pp. 204030-204030, 2014, doi: 10.1088/0953-4075/47/20/204030.
- [70] S. C. Jones, P. Braunlich, R. T. Casper, X.-A. Shen, and P. Kelly, "Recent Progress On Laser-Induced Modifications And Intrinsic Bulk Damage Of Wide-Gap Optical Materials," *Optical Engineering*, vol. 28, no. 10, pp. 1039-1068, 1989, doi: 10.1117/12.7977089.
- [71] A. McPherson *et al.*, "Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 4, no. 4, pp. 595-601, 1985, doi: 10.1364/JOSAB.4.000595.
- [72] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus, "Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 21, no. 3, pp. L35-L35, 1988, doi: 10.1088/0953-4075/21/3/001.
- [73] R. L. Carman, D. W. Forslund, and J. M. Kindel, "Visible Harmonic Emission as a Way of Measuring Profile Steepening," *Physical Review Letters*, vol. 46, no. 1, pp. 29-32, 01/05/1981, doi: 10.1103/PhysRevLett.46.29.
- [74] R. L. Carman, C. K. Rhodes, and R. F. Benjamin, "Observation of harmonics in the visible and ultraviolet created in CO₂-laser-produced plasmas," *Physical Review A*, vol. 24, no. 5, pp. 2649-2663, 11/01/1981, doi: 10.1103/PhysRevA.24.2649.

- [75] H. Liu *et al.*, "Enhanced high-harmonic generation from an all-dielectric metasurface," *Nature Physics*, vol. 14, no. 10, pp. 1006-1010, 2018, doi: 10.1038/s41567-018-0233-6.
- [76] G. Vampa *et al.*, "Strong-field optoelectronics in solids," *Nature Photonics*, vol. 12, no. 8, pp. 465-468, 2018, doi: 10.1038/s41566-018-0193-5.
- [77] A. Korobenko *et al.*, "High-harmonic generation in metallic titanium nitride," *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, pp. 4981-4981, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-25224-z.
- [78] P. B. Corkum, "Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization," *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 13, pp. 1994-1997, 1993, doi: 10.1103/PhysRevLett.71.1994.
- [79] P. B. Corkum and F. Krausz, "Attosecond science," *Nature Physics*, vol. 3, no. 6, pp. 381-387, 2007/06/01 2007, doi: 10.1038/nphys620.
- [80] Z. Chang and P. Corkum, "Attosecond photon sources: the first decade and beyond [Invited]," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 27, no. 11, pp. B9-B17, 2010, doi: 10.1364/JOSAB.27.0000B9.
- [81] J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, "High-Order Harmonic Generation from Atoms and Ions in the High Intensity Regime," *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 24, pp. 3538-3538, 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.68.3535.
- [82] B. Shan, S. Ghimire, and Z. Chang, "Effect of orbital symmetry on high-order harmonic generation from molecules," *Physical Review A*, vol. 69, no. 2, pp. 021404-021404, 2004, doi: 10.1103/PhysRevA.69.021404.
- [83] J. Seres *et al.*, "Source of coherent kiloelectronvolt X-rays," *Nature*, vol. 433, no. 7026, pp. 596-596, 2005, doi: 10.1038/433596a.
- [84] P. M. Paul *et al.*, "Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation," *Science*, vol. 292, no. 5522, pp. 1689-1692, 2001, doi: 10.1126/science.1059413.
- [85] M. Drescher *et al.*, "X-ray Pulses Approaching the Attosecond Frontier," *Science*, vol. 291, no. 5510, pp. 1923-1927, 2001, doi: 10.1126/science.1058561.
- [86] E. Goulielmakis *et al.*, "Single-Cycle Nonlinear Optics," *Science*, vol. 320, no. 5883, pp. 1614-1617, 2008, doi: 10.1126/science.1157846.
- [87] F. H. M. Faisal and J. Z. Kamiński, "Floquet-Bloch theory of high-harmonic generation in periodic structures," *Physical Review A*, vol. 56, no. 1, pp. 748-762, 1997, doi: 10.1103/PhysRevA.56.748.
- [88] M. W. Feise and D. S. Citrin, "Semiclassical theory of terahertz multiple-harmonic generation in semiconductor superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 22, pp. 3536-3538, 1999, doi: 10.1063/1.125380.
- [89] D. Golde, T. Meier, and S. W. Koch, "High harmonics generated in semiconductor nanostructures by the coupled dynamics of optical inter- and intraband excitations," *Physical Review B*, vol. 77, no. 7, pp. 075330-075330, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.075330.
- [90] O. D. Mücke, "Isolated high-order harmonics pulse from two-color-driven Bloch oscillations in bulk semiconductors," *Physical Review B*, vol. 84, no. 8, pp. 081202-081202, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.081202.

- [91] M. Hohenleutner *et al.*, "Real-time observation of interfering crystal electrons in high-harmonic generation," *Nature*, vol. 523, no. 7562, pp. 572-575, 2015, doi: 10.1038/nature14652.
- [92] S. Jiang *et al.*, "Crystal symmetry and polarization of high-order harmonics in ZnO," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 52, no. 22, p. 225601, 2019/10/21 2019, doi: 10.1088/1361-6455/ab470d.
- [93] T. T. Luu, M. Garg, S. Y. Kruchinin, A. Moulet, M. T. Hassan, and E. Goulielmakis, "Extreme ultraviolet high-harmonic spectroscopy of solids," *Nature*, vol. 521, no. 7553, pp. 498-502, 2015/05/01 2015, doi: 10.1038/nature14456.
- [94] M. Garg, H. Y. Kim, and E. Goulielmakis, "Ultimate waveform reproducibility of extreme-ultraviolet pulses by high-harmonic generation in quartz," *Nature Photonics*, vol. 12, no. 5, pp. 291-296, 2018/05/01 2018, doi: 10.1038/s41566-018-0123-6.
- [95] N. Yoshikawa, T. Tamaya, and K. Tanaka, "High-harmonic generation in graphene enhanced by elliptically polarized light excitation," *Science*, vol. 356, no. 6339, pp. 736-738, 2017/05/19 2017, doi: 10.1126/science.aam8861.
- [96] H. A. Hafez *et al.*, "Extremely efficient terahertz high-harmonic generation in graphene by hot Dirac fermions," *Nature*, vol. 561, no. 7724, pp. 507-511, 2018/09/01 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0508-1.
- [97] H. Liu, Y. Li, Y. S. You, S. Ghimire, T. F. Heinz, and D. A. Reis, "High-harmonic generation from an atomically thin semiconductor," *Nature Physics*, vol. 13, no. 3, pp. 262-265, 2017, doi: 10.1038/nphys3946.
- [98] N. Yoshikawa *et al.*, "Interband resonant high-harmonic generation by valley polarized electron-hole pairs," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 3709, 2019/08/16 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11697-6.
- [99] D. Bauer and K. K. Hansen, "High-Harmonic Generation in Solids with and without Topological Edge States," *Physical Review Letters*, vol. 120, no. 17, p. 177401, 04/24/ 2018, doi: 10.1103/PhysRevLett.120.177401.
- [100] H. Jürß and D. Bauer, "Helicity flip of high-order harmonic photons in Haldane nanoribbons," *Physical Review A*, vol. 102, no. 4, p. 043105, 10/13/ 2020, doi: 10.1103/PhysRevA.102.043105.
- [101] N. Tancogne-Dejean, M. A. Sentef, and A. Rubio, "Ultrafast Modification of Hubbard U in a Strongly Correlated Material: *Ab initio* High-Harmonic Generation in NiO," *Physical Review Letters*, vol. 121, no. 9, pp. 097402-097402, 2018, doi: 10.1103/PhysRevLett.121.097402.
- [102] R. E. F. Silva, I. V. Blinov, A. N. Rubtsov, O. Smirnova, and M. Ivanov, "High-harmonic spectroscopy of ultrafast many-body dynamics in strongly correlated systems," *Nature Photonics*, vol. 12, no. 5, pp. 266-270, 2018, doi: 10.1038/s41566-018-0129-0.
- [103] C. Orthodoxou, A. Zaïr, and G. H. Booth, "High harmonic generation in two-dimensional Mott insulators," *npj Quantum Materials*, vol. 6, no. 1, p. 76, 2021/09/09 2021, doi: 10.1038/s41535-021-00377-8.
- [104] C. P. Schmid *et al.*, "Tunable non-integer high-harmonic generation in a topological insulator," *Nature*, vol. 593, no. 7859, pp. 385-390, 2021/05/01 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03466-7.

- [105] Y. Bai *et al.*, "High-harmonic generation from topological surface states," *Nature Physics*, vol. 17, no. 3, pp. 311-315, 2021/03/01 2021, doi: 10.1038/s41567-020-01052-8.
- [106] P. Hofmann, *Solid State Physics : An Introduction*, 2 ed. Wiley-VCH, 2015, pp. 1-248.
- [107] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005, pp. 1-680.
- [108] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, "Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets," *Physical Review B*, vol. 48, no. 24, pp. 17791-17805, 12/15/ 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.17791.
- [109] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern," *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, no. 7, pp. 555-600, 1929, doi: 10.1007/BF01339455.
- [110] T. Higuchi, M. I. Stockman, and P. Hommelhoff, "Strong-Field Perspective on High-Harmonic Radiation from Bulk Solids," *Physical Review Letters*, vol. 113, no. 21, p. 213901, 11/17/ 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.113.213901.
- [111] G. Vampa *et al.*, "Linking high harmonics from gases and solids," *Nature*, vol. 522, no. 7557, pp. 462-464, 2015, doi: 10.1038/nature14517.
- [112] S. Ghimire and D. A. Reis, "High-harmonic generation from solids," *Nature Physics*, vol. 15, no. 1, pp. 10-16, 2019, doi: 10.1038/s41567-018-0315-5.
- [113] L. Yue and M. B. Gaarde, "Introduction to theory of high-harmonic generation in solids: tutorial," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 39, no. 2, pp. 535-555, 2022, doi: 10.1364/JOSAB.448602.
- [114] N. Dudovich *et al.*, "Measuring and controlling the birth of attosecond XUV pulses," *Nature Physics*, vol. 2, no. 11, pp. 781-786, 2006/11/01 2006, doi: 10.1038/nphys434.
- [115] A. A. Lanin, E. A. Stepanov, A. B. Fedotov, and A. M. Zheltikov, "Mapping the electron band structure by intraband high-harmonic generation in solids," *Optica*, vol. 4, no. 5, pp. 516-519, 2017, doi: 10.1364/OPTICA.4.000516.
- [116] A. F. Kemper, B. Moritz, J. K. Freericks, and T. P. Devereaux, "Theoretical description of high-order harmonic generation in solids," *New Journal of Physics*, vol. 15, no. 2, p. 023003, 2013/02/01 2013, doi: 10.1088/1367-2630/15/2/023003.
- [117] G. Vampa, C. R. McDonald, G. Orlando, P. B. Corkum, and T. Brabec, "Semiclassical analysis of high harmonic generation in bulk crystals," *Physical Review B*, vol. 91, no. 6, p. 064302, 02/23/ 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.064302.
- [118] C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, "Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses," *Measurement Science and Technology*, vol. 12, no. 11, pp. 1784-1794, 2001, doi: 10.1088/0957-0233/12/11/305.
- [119] G. Vampa, Y. S. You, H. Liu, S. Ghimire, and D. A. Reis, "Observation of backward high-harmonic emission from solids," *Optics Express*, vol. 26, no. 9, pp. 12210-12218, 2018, doi: 10.1364/OE.26.012210.
- [120] N. Tancogne-Dejean, O. D. Mücke, F. X. Kärtner, and A. Rubio, "Ellipticity dependence of high-harmonic generation in solids originating from coupled intraband and interband dynamics," *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, p. 745, 2017/09/29 2017, doi: 10.1038/s41467-017-00764-5.

- [121] N. Klemke *et al.*, "Polarization-state-resolved high-harmonic spectroscopy of solids," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 1319, 2019/03/21 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09328-1.
- [122] J. A. Armstrong, "Measurement of picosecond laser pulse widths," *Applied Physics Letters*, vol. 10, no. 1, pp. 16-18, 1967, doi: 10.1063/1.1754787.
- [123] J. A. Giordmaine, P. M. Rentzepis, S. L. Shapiro, and K. W. Wecht, "TWO-PHOTON EXCITATION OF FLUORESCENCE BY PICOSECOND LIGHT PULSES," *Applied Physics Letters*, vol. 11, no. 7, pp. 216-218, 1967, doi: 10.1063/1.1755105.
- [124] F. Salin, P. Georges, G. Roger, and A. Brun, "Single-shot measurement of a 52-fs pulse," *Applied Optics*, vol. 26, no. 21, pp. 4528-4531, 1987, doi: 10.1364/AO.26.004528.
- [125] C. Rempel and W. Rudolph, "Single shot autocorrelator for femtosecond pulses," *Experimentelle Technik der Physik*, vol. 37, no. 5, pp. 381-385, 1989.
- [126] D. J. Kane and R. Trebino, "Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating," *Optics Letters*, vol. 18, no. 10, pp. 823-825, 1993, doi: 10.1364/OL.18.000823.
- [127] K. W. DeLong, R. Trebino, J. Hunter, and W. E. White, "Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 11, no. 11, pp. 2206-2215, 1994, doi: 10.1364/JOSAB.11.002206.
- [128] D. J. Kane and R. Trebino, "Characterization of Arbitrary Femtosecond Pulses Using Frequency-Resolved Optical Gating," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 29, no. 2, pp. 571-579, 1993, doi: 10.1109/3.199311.
- [129] T. Tsang, M. A. Krumbügel, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, and R. Trebino, "Frequency-resolved optical-gating measurements of ultrashort pulses using surface third-harmonic generation," *Optics Letters*, vol. 21, no. 17, pp. 1381-1383, 1996, doi: 10.1364/OL.21.001381.
- [130] J. N. Sweetser, D. N. Fittinghoff, and R. Trebino, "Transient-grating frequency-resolved optical gating," *Optics Letters*, vol. 22, no. 8, pp. 519-521, 1997, doi: 10.1364/OL.22.000519.
- [131] D. Lee, S. Akturk, P. Gabolde, and R. Trebino, "Experimentally simple, extremely broadband transient-grating frequency-resolved-optical-gating arrangement," *Optics Express*, vol. 15, no. 2, pp. 760-766, 2007, doi: 10.1364/OE.15.000760.
- [132] S. Linden, H. Giessen, and J. Kuhl, "XFROG — A New Method for Amplitude and Phase Characterization of Weak Ultrashort Pulses," *physica status solidi (b)*, vol. 206, no. 1, pp. 119-124, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-3951(199803)206:1<119::AID-PSSB119>3.0.CO;2-X.
- [133] S. Linden, J. Kuhl, and H. Giessen, "Amplitude and phase characterization of weak blue ultrashort pulses by downconversion," *Optics Letters*, vol. 24, no. 8, pp. 569-571, 1999, doi: 10.1364/OL.24.000569.
- [134] C. Iaconis and I. A. Walmsley, "Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses," *Optics Letters*, vol. 23, no. 10, pp. 792-794, 1998, doi: 10.1364/OL.23.000792.
- [135] M. Miranda, T. Fordell, C. Arnold, A. L'Huillier, and H. Crespo, "Simultaneous compression and characterization of ultrashort laser pulses using chirped mirrors and glass wedges," *Optics Express*, vol. 20, no. 1, pp. 688-697, 2012, doi: 10.1364/OE.20.000688.

- [136] S. B. Park *et al.*, "Direct sampling of a light wave in air," *Optica*, vol. 5, no. 4, pp. 402-408, 2018, doi: 10.1364/OPTICA.5.000402.
- [137] W. Cho *et al.*, "Temporal characterization of femtosecond laser pulses using tunneling ionization in the UV, visible, and mid-IR ranges," *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, pp. 16067-16067, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-52237-y.
- [138] J. A. Valdmanis, G. Mourou, and C. W. Gabel, "Picosecond electro-optic sampling system," *Applied Physics Letters*, vol. 41, no. 3, pp. 211-212, 1982, doi: 10.1063/1.93485.
- [139] J. A. Valdmanis, G. A. Mourou, and C. W. Gabel, "Subpicosecond Electrical Sampling," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 19, no. 4, pp. 664-667, 1983, doi: 10.1109/JQE.1983.1071915.
- [140] S. Keiber *et al.*, "Electro-optic sampling of near-infrared waveforms," *Nature Photonics*, vol. 10, no. 3, pp. 159-162, 2016, doi: 10.1038/nphoton.2015.269.
- [141] A. Leblanc *et al.*, "Phase-matching-free pulse retrieval based on transient absorption in solids," *Optics Express*, vol. 27, no. 20, pp. 28998-29015, 2019, doi: 10.1364/oe.27.028998.
- [142] I. A. Walmsley and C. Dorrer, "Characterization of ultrashort electromagnetic pulses," *Advances in Optics and Photonics*, vol. 1, no. 2, pp. 308-437, 2009, doi: 10.1364/AOP.1.000308.
- [143] A. Monmayrant, S. Weber, and B. Chatel, "A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 43, no. 10, pp. 103001-103001, 2010, doi: 10.1088/0953-4075/43/10/103001.
- [144] R. Trebino, *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*, 1 ed. New York: Springer, 2000, pp. 1-425.
- [145] J.-H. Chung and A. M. Weiner, "Ambiguity of ultrashort pulse shapes retrieved from the intensity autocorrelation and the power spectrum," *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 7, no. 4, pp. 656-666, 2001, doi: 10.1109/2944.974237.
- [146] K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, R. Trebino, B. Kohler, and K. Wilson, "Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based on the method of generalized projections," *Optics Letters*, vol. 19, no. 24, pp. 2152-2154, 1994, doi: 10.1364/OL.19.002152.
- [147] D. J. Kane, "Real-time measurement of ultrashort laser pulses using principal component generalized projections," *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 4, no. 2, pp. 278-284, 1998, doi: 10.1109/2944.686733.
- [148] P. Sidorenko, O. Lahav, Z. Avnat, and O. Cohen, "Ptychographic reconstruction algorithm for frequency-resolved optical gating: super-resolution and supreme robustness," *Optica*, vol. 3, no. 12, pp. 1320-1330, 2016, doi: 10.1364/OPTICA.3.001320.
- [149] P. Sidorenko, O. Lahav, Z. Avnat, and O. Cohen, "Ptychographic reconstruction algorithm for frequency resolved optical gating: super-resolution and extreme robustness: erratum," *Optica*, vol. 4, no. 11, pp. 1388-1389, 2017, doi: 10.1364/OPTICA.4.001388.
- [150] B. A. Richman, M. A. Krumbügel, and R. Trebino, "Temporal characterization of mid-IR free-electron-laser pulses by frequency-resolved optical gating," *Optics Letters*, vol. 22, no. 10, pp. 721-723, 1997, doi: 10.1364/OL.22.000721.
- [151] P. K. Bates, O. Chalus, and J. Biegert, "Ultrashort pulse characterization in the mid-infrared," *Optics Letters*, vol. 35, no. 9, pp. 1377-1379, 2010, doi: 10.1364/OL.35.001377.

- [152] P. Thibault, M. Dierolf, A. Menzel, O. Bunk, C. David, and F. Pfeiffer, "High-Resolution Scanning X-ray Diffraction Microscopy," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 379-382, 2008, doi: 10.1126/science.1158573.
- [153] P. Thibault, M. Dierolf, O. Bunk, A. Menzel, and F. Pfeiffer, "Probe retrieval in ptychographic coherent diffractive imaging," *Ultramicroscopy*, vol. 109, no. 4, pp. 338-343, 2009, doi: 10.1016/J.ULTRAMIC.2008.12.011.
- [154] B. Brizard *et al.*, "Single-shot phase-matching free ultrashort pulse characterization based on transient absorption in solids," *Optics Express*, vol. 28, no. 24, pp. 35807-35815, 2020, doi: 10.1364/OE.409342.
- [155] A. Leblanc *et al.*, "Temporal characterization of two-octave infrared pulses by frequency resolved optical switching," *Journal of Physics: Photonics*, vol. 3, no. 4, pp. 045002-045002, 2021, doi: 10.1088/2515-7647/AC184F.
- [156] P. Lassonde, A. Laramée, H. Ibrahim, É. Cormier, F. Légaré, and A. Leblanc, "Polarization-independent pulse retrieval based on frequency resolved optical switching," *Optics Express*, vol. 29, no. 15, pp. 23225-23233, 2021, doi: 10.1364/OE.430873.
- [157] A. Longa, M. Kumar, P. Lassonde, H. Ibrahim, F. Legare, and A. Leblanc, "Spectral phase sensitivity of frequency resolved optical switching for broadband IR pulse characterization," *Optics Express*, vol. 30, no. 5, pp. 7968-7975, 2022, doi: 10.1364/OE.451522.
- [158] N. C. Geib, M. Zilk, T. Pertsch, and F. Eilenberger, "Common pulse retrieval algorithm: a fast and universal method to retrieve ultrashort pulses," *Optica*, vol. 6, no. 4, pp. 495-505, 2019, doi: 10.1364/OPTICA.6.000495.
- [159] F. Eickemeyer, R. A. Kaindl, M. Woerner, T. Elsaesser, and A. M. Weiner, "Controlled shaping of ultrafast electric field transients in the mid-infrared spectral range," *Optics Letters*, vol. 25, no. 19, pp. 1472-1474, 2000, doi: 10.1364/OL.25.001472.
- [160] K. Reimann, R. P. Smith, A. M. Weiner, T. Elsaesser, and M. Woerner, "Direct field-resolved detection of terahertz transients with amplitudes of megavolts per centimeter," *Optics Letters*, vol. 28, no. 6, pp. 471-473, 2003, doi: 10.1364/OL.28.000471.
- [161] I. Pupeza *et al.*, "High-power sub-two-cycle mid-infrared pulses at 100 MHz repetition rate," *Nature Photonics*, vol. 9, no. 11, pp. 721-724, 2015, doi: 10.1038/nphoton.2015.179.
- [162] A. Sell, R. Scheu, A. Leitenstorfer, and R. Huber, "Field-resolved detection of phase-locked infrared transients from a compact Er: fiber system tunable between 55 and 107 THz," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 25, pp. 251107-251107, 2008, doi: 10.1063/1.3040057.
- [163] Y. Zhang, J. Dai, X. Zhong, D. Zhang, G. Zhong, and J. Li, "Probing Ultrafast Dynamics of Ferroelectrics by Time-Resolved Pump-Probe Spectroscopy," *Advanced Science*, vol. 8, no. 22, p. 2102488, 2021/11/01 2021, doi: 10.1002/adv.202102488.
- [164] F. J. Morin, "Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature," *Physical Review Letters*, vol. 3, no. 1, pp. 34-36, 1959, doi: 10.1103/PhysRevLett.3.34.
- [165] W. R. Roach and I. Balberg, "Optical induction and detection of fast phase transition in VO₂," *Solid State Communications*, vol. 9, no. 9, pp. 551-555, 1971, doi: 10.1016/0038-1098(71)90144-X.

- [166] J. Li *et al.*, "Direct Detection of V-V Atom Dimerization and Rotation Dynamic Pathways upon Ultrafast Photoexcitation in VO₂," *Physical Review X*, vol. 12, no. 2, pp. 021032-021032, 2022, doi: 10.1103/PhysRevX.12.021032.
- [167] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 277, no. 1369, pp. 237-259, 1964, doi: 10.1098/RSPA.1964.0019.
- [168] N. F. Mott, "Metal-Insulator Transition," *Reviews of Modern Physics*, vol. 40, no. 4, pp. 677-683, 1968, doi: 10.1103/RevModPhys.40.677.
- [169] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, and P. B. Allen, "VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory," *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 21, pp. 3389-3392, 1994, doi: 10.1103/PhysRevLett.72.3389.
- [170] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, and R. W. Schoenlein, "Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale," *Physical Review B*, vol. 70, no. 16, pp. 161102-161102, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.161102.
- [171] C. Kübler *et al.*, "Coherent Structural Dynamics and Electronic Correlations during an Ultrafast Insulator-to-Metal Phase Transition in VO₂," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 11, pp. 116401-116401, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.116401.
- [172] A. Pashkin *et al.*, "Ultrafast insulator-metal phase transition in VO₂ studied by multiterahertz spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 83, no. 19, pp. 195120-195120, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.195120.
- [173] D. Wegkamp *et al.*, "Instantaneous Band Gap Collapse in Photoexcited Monoclinic VO₂ due to Photocarrier Doping," *Physical Review Letters*, vol. 113, no. 21, pp. 216401-216401, 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.113.216401.
- [174] M. R. Bionta *et al.*, "Probing the phase transition in VO₂ using few-cycle 1.8 μm pulses," *Physical Review B*, vol. 97, no. 12, pp. 125126-125126, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.125126.
- [175] T. L. Cocker *et al.*, "Phase diagram of the ultrafast photoinduced insulator-metal transition in vanadium dioxide," *Physical Review B*, vol. 85, no. 15, pp. 155120-155120, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.155120.
- [176] H. Dachraoui, N. Müller, G. Obermeier, C. Oberer, S. Horn, and U. Heinzmann, "Interplay between electronic correlations and coherent structural dynamics during the monoclinic insulator-to-rutile metal phase transition in VO₂," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 43, pp. 435402-435402, 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/43/435402.
- [177] M. F. Jager *et al.*, "Tracking the insulator-to-metal phase transition in VO₂ with few-femtosecond extreme UV transient absorption spectroscopy," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 36, pp. 9558-9563, 2017, doi: 10.1073/pnas.1707602114.
- [178] P. Baum, D.-S. Yang, and A. H. Zewail, "4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction," *Science*, vol. 318, no. 5851, pp. 788-792, 2007, doi: 10.1126/science.1147724.
- [179] M. R. Otto *et al.*, "How optical excitation controls the structure and properties of vanadium dioxide," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, no. 2, pp. 450-455, 2019, doi: 10.1073/pnas.1808414115.

- [180] Z. Wang *et al.*, "The roles of photo-carrier doping and driving wavelength in high harmonic generation from a semiconductor," *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, pp. 1686-1686, 2017, doi: 10.1038/s41467-017-01899-1.
- [181] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1956, pp. 514-514.
- [182] Y. Zhao *et al.*, "Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 5, pp. 053533-053533, 2012, doi: 10.1063/1.3692391.
- [183] N. Émond, A. Hendaoui, and M. Chaker, "Low resistivity W_xV_{1-x}O₂-based multilayer structure with high temperature coefficient of resistance for microbolometer applications," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 14, pp. 143507-143507, 2015, doi: 10.1063/1.4932954/29629.
- [184] G. Cerullo *et al.*, "Mirror-dispersion-controlled sub-10-fs optical parametric amplifier in the visible," *Optics Letters*, vol. 24, no. 21, pp. 1529-1531, 1999, doi: 10.1364/OL.24.001529.
- [185] A. Suda, M. Hatayama, K. Nagasaka, and K. Midorikawa, "Generation of sub-10-fs, 5-mJ-optical pulses using a hollow fiber with a pressure gradient," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 11, pp. 111116-111116, 2005, doi: 10.1063/1.1883706.
- [186] B. E. Schmidt *et al.*, "CEP stable 1.6 cycle laser pulses at 1.8 μm," *Optics Express*, vol. 19, no. 7, pp. 6858-6864, 2011, doi: 10.1364/OE.19.006858.
- [187] G. Fan *et al.*, "Hollow-core-waveguide compression of multi-millijoule CEP-stable 3.2 μm pulses," *Optica*, vol. 3, no. 12, pp. 1308-1311, 2016, doi: 10.1364/OPTICA.3.001308.
- [188] C. R. E. Baer *et al.*, "Femtosecond thin-disk laser with 141 W of average power," *Optics Letters*, vol. 35, no. 13, pp. 2302-2304, 2010, doi: 10.1364/OL.35.002302.
- [189] S. Hädrich *et al.*, "Energetic sub-2-cycle laser with 216 W average power," *Optics Letters*, vol. 41, no. 18, pp. 4332-4335, 2016, doi: 10.1364/OL.41.004332.
- [190] L. Lavenu *et al.*, "High-energy few-cycle Yb-doped fiber amplifier source based on a single nonlinear compression stage," *Optics Express*, vol. 25, no. 7, pp. 7530-7537, 2017, doi: 10.1364/OE.25.007530.
- [191] J. E. Beetar, S. Gholam-Mirzaei, and M. Chini, "Spectral broadening and pulse compression of a 400 μJ, 20 W Yb:KGW laser using a multi-plate medium," *Applied Physics Letters*, vol. 112, no. 5, pp. 051102-051102, 2018, doi: 10.1063/1.5018758.
- [192] J. Bouillet *et al.*, "High-order harmonic generation at a megahertz-level repetition rate directly driven by an ytterbium-doped-fiber chirped-pulse amplification system," *Optics Letters*, vol. 34, no. 9, pp. 1489-1489, 2009, doi: 10.1364/ol.34.001489.
- [193] S. Hädrich *et al.*, "High photon flux table-top coherent extreme-ultraviolet source," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 10, pp. 779-783, 2014, doi: 10.1038/nphoton.2014.214.
- [194] O. H. Heckl *et al.*, "Temporal pulse compression in a xenon-filled Kagome-type hollow-core photonic crystal fiber at high average power," *Optics Express*, vol. 19, no. 20, pp. 19142-19149, 2011, doi: 10.1364/OE.19.019142.
- [195] F. Emaury *et al.*, "Beam delivery and pulse compression to sub-50 fs of a modelocked thin-disk laser in a gas-filled Kagome-type HC-PCF fiber," *Optics Express*, vol. 21, no. 4, pp. 4986-4994, 2013, doi: 10.1364/OE.21.004986.

- [196] K. F. Mak, J. C. Travers, N. Y. Joly, A. Abdolvand, and P. S. J. Russell, "Two techniques for temporal pulse compression in gas-filled hollow-core kagomé photonic crystal fiber," *Optics Letters*, vol. 38, no. 18, pp. 3592-3595, 2013, doi: 10.1364/OL.38.003592.
- [197] T. Balčiūnas *et al.*, "A strong-field driver in the single-cycle regime based on self-compression in a kagome fibre," *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, pp. 6117-6117, 2015, doi: 10.1038/ncomms7117.
- [198] U. Elu *et al.*, "High average power and single-cycle pulses from a mid-IR optical parametric chirped pulse amplifier," *Optica*, vol. 4, no. 9, pp. 1024-1029, 2017, doi: 10.1364/OPTICA.4.001024.
- [199] M. Seidel, G. Arisholm, J. Brons, V. Pervak, and O. Pronin, "All solid-state spectral broadening: an average and peak power scalable method for compression of ultrashort pulses," *Optics Express*, vol. 24, no. 9, pp. 9412-9428, 2016, doi: 10.1364/OE.24.009412.
- [200] B. F. Mansour, H. Anis, D. Zeidler, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, "Generation of 11 fs pulses by using hollow-core gas-filled fibers at a 100 kHz repetition rate," *Optics Letters*, vol. 31, no. 21, pp. 3185-3187, 2006, doi: 10.1364/OL.31.003185.
- [201] S. Hädrich, J. Rothhardt, T. Eidam, J. Limpert, and A. Tünnermann, "High energy ultrashort pulses via hollow fiber compression of a fiber chirped pulse amplification system," *Optics Express*, vol. 17, no. 5, pp. 3913-3922, 2009, doi: 10.1364/OE.17.003913.
- [202] J. Rothhardt *et al.*, "1 MHz repetition rate hollow fiber pulse compression to sub-100-fs duration at 100 W average power," *Optics Letters*, vol. 36, no. 23, pp. 4605-4607, 2011, doi: 10.1364/OL.36.004605.
- [203] B.-H. Chen *et al.*, "Compression of picosecond pulses from a thin-disk laser to 30fs at 4W average power," *Optics Express*, vol. 26, no. 4, pp. 3861-3869, 2018, doi: 10.1364/OE.26.003861.
- [204] A. Hoffmann, M. Zürch, M. Gräfe, and C. Spielmann, "Spectral broadening and compression of sub-millijoule laser pulses in hollow-core fibers filled with sulfur hexafluoride," *Optics Express*, vol. 22, no. 10, pp. 12038-12045, 2014, doi: 10.1364/OE.22.012038.
- [205] C. Li, K. P. M. Rishad, P. Horak, Y. Matsuura, and D. Faccio, "Spectral broadening and temporal compression of ~100 fs pulses in air-filled hollow core capillary fibers," *Optics Express*, vol. 22, no. 1, pp. 1143-1151, 2014, doi: 10.1364/OE.22.001143.
- [206] G. Yang and Y. R. Shen, "Spectral broadening of ultrashort pulses in a nonlinear medium," *Optics Letters*, vol. 9, no. 11, pp. 510-512, 1984, doi: 10.1364/OL.9.000510.
- [207] P. Béjot, B. E. Schmidt, J. Kasparian, J. P. Wolf, and F. Légaré, "Mechanism of hollow-core-fiber infrared-supercontinuum compression with bulk material," *Physical Review A*, vol. 81, no. 6, pp. 063828-063828, 2010, doi: 10.1103/PhysRevA.81.063828.
- [208] S. C. Rae and K. Burnett, "Detailed simulations of plasma-induced spectral blueshifting," *Physical Review A*, vol. 46, no. 2, pp. 1084-1090, 1992.
- [209] C. Fourcade Dutin, A. Dubrouil, S. Petit, E. Mével, E. Constant, and D. Descamps, "Post-compression of high-energy femtosecond pulses using gas ionization," *Optics Letters*, vol. 35, no. 2, pp. 253-255, 2010, doi: 10.1364/OL.35.000253.
- [210] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, "Theory of molecular tunneling ionization," *Physical Review A*, vol. 66, no. 3, pp. 033402-033402, 2002, doi: 10.1103/PhysRevA.66.033402.

- [211] S. M. Hankin, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, and D. M. Rayner, "Nonlinear Ionization of Organic Molecules in High Intensity Laser Fields," *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 22, pp. 5082-5085, 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.5082.
- [212] S. M. Hankin, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, and D. M. Rayner, "Intense-field laser ionization rates in atoms and molecules," *Physical Review A*, vol. 64, no. 1, pp. 013405-013405, 2001, doi: 10.1103/PhysRevA.64.013405.
- [213] Y.-G. Jeong *et al.*, "Direct compression of 170-fs 50-cycle pulses down to 1.5 cycles with 70% transmission," *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, pp. 11794-11794, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-30198-y.
- [214] S. Hädrich *et al.*, "Single-pass high harmonic generation at high repetition rate and photon flux," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 49, no. 17, pp. 172002-172002, 2016, doi: 10.1088/0953-4075/49/17/172002.
- [215] H. Lim, F. Ö. Ilday, and F. W. Wise, "Femtosecond ytterbium fiber laser with photonic crystal fiber for dispersion control," *Optics Express*, vol. 10, no. 25, pp. 1497-1502, 2002, doi: 10.1364/OE.10.001497.
- [216] K. Midorikawa, "Progress on table-top isolated attosecond light sources," *Nature Photonics*, vol. 16, no. 4, pp. 267-278, 2022, doi: 10.1038/s41566-022-00961-9.
- [217] P. A. Chevreau *et al.*, "Water-window high harmonic generation with 0.8- μm and 2.2- μm OPCPAs at 100 kHz," *Optics Express*, vol. 29, no. 21, pp. 32996-33008, 2021, doi: 10.1364/OE.440273.
- [218] M. Krebs *et al.*, "Towards isolated attosecond pulses at megahertz repetition rates," *Nature Photonics*, vol. 7, no. 7, pp. 555-559, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.131.
- [219] H. Fattahi *et al.*, "Third-generation femtosecond technology," *Optica*, vol. 1, no. 1, pp. 45-63, 2014, doi: 10.1364/OPTICA.1.000045.
- [220] M. Puppin *et al.*, "500 kHz OPCPA delivering tunable sub-20 fs pulses with 15 W average power based on an all-ytterbium laser," *Optics Express*, vol. 23, no. 2, pp. 1491-1497, 2015, doi: 10.1364/OE.23.001491.
- [221] M. K. R. Windeler *et al.*, "100 W high-repetition-rate near-infrared optical parametric chirped pulse amplifier," *Optics Letters*, vol. 44, no. 17, pp. 4287-4290, 2019, doi: 10.1364/OL.44.004287.
- [222] N. Thiré *et al.*, "Highly stable, 15 W, few-cycle, 65 mrad CEP-noise mid-IR OPCPA for statistical physics," *Optics Express*, vol. 26, no. 21, pp. 26907-26915, 2018, doi: 10.1364/OE.26.026907.
- [223] X. Zou *et al.*, "Flat-Top Pumped Multi-Millijoule Mid-Infrared Parametric Chirped-Pulse Amplifier at 10 kHz Repetition Rate," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 15, no. 6, pp. 2000292-2000292, 2021, doi: 10.1002/LPOR.202000292.
- [224] M. Mero *et al.*, "43 W, 1.55 μm and 12.5 W, 3.1 μm dual-beam, sub-10 cycle, 100 kHz optical parametric chirped pulse amplifier," *Optics Letters*, vol. 43, no. 21, pp. 5246-5249, 2018, doi: 10.1364/OL.43.005246.
- [225] P. Rigaud *et al.*, "Supercontinuum-seeded few-cycle mid-infrared OPCPA system," *Optics Express*, vol. 24, no. 23, pp. 26494-26502, 2016, doi: 10.1364/OE.24.026494.
- [226] Y. H. Wang, H. Steinberg, P. Jarillo-Herrero, and N. Gedik, "Observation of Floquet-Bloch States on the Surface of a Topological Insulator," *Science*, vol. 342, no. 6157, pp. 453-457, 2013, doi: 10.1126/science.1239834.

- [227] I. Gierz *et al.*, "Snapshots of non-equilibrium Dirac carrier distributions in graphene," *Nature Materials*, vol. 12, no. 12, pp. 1119-1124, 2013, doi: 10.1038/nmat3757.
- [228] M. Chávez-Cervantes *et al.*, "Charge Density Wave Melting in One-Dimensional Wires with Femtosecond Subgap Excitation," *Physical Review Letters*, vol. 123, no. 3, pp. 036405-036405, 2019, doi: 10.1103/PhysRevLett.123.036405.
- [229] S. Zhou *et al.*, "Pseudospin-selective Floquet band engineering in black phosphorus," *Nature*, vol. 614, no. 7946, pp. 75-80, 2023, doi: 10.1038/s41586-022-05610-3.
- [230] R. Dörner *et al.*, "Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics," *Physics Reports*, vol. 330, no. 2, pp. 95-192, 2000, doi: 10.1016/S0370-1573(99)00109-X.
- [231] H. Schmidt-Böcking, J. Ullrich, R. Dörner, and C. Lewis Cocke, "The COLTRIMS Reaction Microscope—The Spyhole into the Ultrafast Entangled Dynamics of Atomic and Molecular Systems," *Annalen der Physik*, vol. 533, no. 9, pp. 2100134-2100134, 2021, doi: 10.1002/andp.202100134.
- [232] H. Ibrahim *et al.*, "Tabletop imaging of structural evolutions in chemical reactions demonstrated for the acetylene cation," *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, pp. 4422-4422, 2014, doi: 10.1038/ncomms5422.
- [233] T. Endo *et al.*, "Capturing roaming molecular fragments in real time," *Science*, vol. 370, no. 6520, pp. 1072-1077, 2020, doi: 10.1126/science.abc2960.
- [234] J. Pupeikis, P. A. Chevreuril, N. Bigler, L. Gallmann, C. R. Phillips, and U. Keller, "Water window soft x-ray source enabled by a 25 W few-cycle 2.2 μm OPCPA at 100 kHz," *Optica*, vol. 7, no. 2, pp. 168-171, 2020, doi: 10.1364/OPTICA.379846.
- [235] A. I. Gonzalez *et al.*, "Spatio-spectral structures in high harmonic generation driven by tightly focused high repetition rate lasers," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 35, no. 4, pp. A6-A14, 2018, doi: 10.1364/JOSAB.35.0000A6.
- [236] I. Sytceвич *et al.*, "Characterizing ultrashort laser pulses with second harmonic dispersion scans," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 38, no. 5, pp. 1546-1555, 2021, doi: 10.1364/JOSAB.412535.
- [237] I. Sytceвич *et al.*, "Few-cycle short-wave-infrared light source for strong-field experiments at 200 kHz repetition rate," *Optics Express*, vol. 30, no. 15, pp. 27858-27867, 2022, doi: 10.1364/OE.460915.
- [238] X. Zhang, H. Fang, S. Tang, and W. Ji, "Determination of two-photon-generated free-carrier lifetime in semiconductors by a single-beam Z-scan technique," *Applied Physics B*, vol. 65, no. 4-5, pp. 549-554, 1997, doi: 10.1007/s003400050312.
- [239] J. Linnros, "Carrier lifetime measurements using free carrier absorption transients. I. Principle and injection dependence," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 1, pp. 275-283, 1998, doi: 10.1063/1.368024.
- [240] J. Linnros, "Carrier lifetime measurements using free carrier absorption transients. II. Lifetime mapping and effects of surface recombination," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 1, pp. 284-291, 1998, doi: 10.1063/1.368025.
- [241] S. Gupta *et al.*, "Subpicosecond carrier lifetime in GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures," *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 25, pp. 3276-3278, 1991, doi: 10.1063/1.105729.

- [242] F. Ganikhanov, G.-R. Lin, W.-C. Chen, C. S. Chang, and C.-L. Pan, "Subpicosecond carrier lifetimes in arsenic-ion-implanted GaAs," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 23, pp. 3465-3467, 1995, doi: 10.1063/1.115248.
- [243] J. Degallaix *et al.*, "Bulk optical absorption of high resistivity silicon at 1550 nm," *Optics Letters*, vol. 38, no. 12, pp. 2047-2049, 2013, doi: 10.1364/OL.38.002047.
- [244] J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, "Supercontinuum generation in photonic crystal fiber," *Reviews of Modern Physics*, vol. 78, no. 4, pp. 1135-1184, 2006, doi: 10.1103/RevModPhys.78.1135.
- [245] Y. Jee, M. F. Becker, and R. M. Walser, "Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 5, no. 3, pp. 648-659, 1988, doi: 10.1364/JOSAB.5.000648.
- [246] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner, "Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology," *Applied Physics A*, vol. 74, no. 1, pp. 19-25, 2002, doi: 10.1007/s003390100893.
- [247] R. N. Oosterbeek, C. Corazza, S. Ashforth, and M. C. Simpson, "Effects of dopant type and concentration on the femtosecond laser ablation threshold and incubation behaviour of silicon," *Applied Physics A*, vol. 122, no. 4, pp. 449-449, 2016, doi: 10.1007/s00339-016-9969-y.
- [248] C. S. R. Nathala *et al.*, "Ultrashort laser pulse ablation of copper, silicon and gelatin: effect of the pulse duration on the ablation thresholds and the incubation coefficients," *Applied Physics A*, vol. 122, no. 2, pp. 107-107, 2016, doi: 10.1007/s00339-016-9625-6.
- [249] M. Buzzi, M. Först, R. Mankowsky, and A. Cavalleri, "Probing dynamics in quantum materials with femtosecond X-rays," *Nature Reviews Materials*, vol. 3, no. 9, pp. 299-311, 2018, doi: 10.1038/s41578-018-0024-9.
- [250] R. D. Miller, "Mapping Atomic Motions with Ultrabright Electrons: The Chemists' Gedanken Experiment Enters the Lab Frame," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 65, no. 1, pp. 583-604, 2014, doi: 10.1146/annurev-physchem-040412-110117.
- [251] P. Peng, C. Marceau, and D. M. Villeneuve, "Attosecond imaging of molecules using high harmonic spectroscopy," *Nature Reviews Physics*, vol. 1, no. 2, pp. 144-155, 2019, doi: 10.1038/s42254-018-0015-1.
- [252] R. Geneaux, H. J. Marroux, A. Guggenmos, D. M. Neumark, and S. R. Leone, "Transient absorption spectroscopy using high harmonic generation: a review of ultrafast X-ray dynamics in molecules and solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 377, no. 2145, pp. 20170463-20170463, 2019, doi: 10.1098/rsta.2017.0463.
- [253] A. D. Shiner *et al.*, "Probing collective multi-electron dynamics in xenon with high-harmonic spectroscopy," *Nature Physics*, vol. 7, no. 6, pp. 464-467, 2011, doi: 10.1038/nphys1940.
- [254] O. Smirnova *et al.*, "High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules," *Nature*, vol. 460, no. 7258, pp. 972-977, 2009, doi: 10.1038/nature08253.
- [255] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. V. Kartashov, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, "Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry," *Nature*, vol. 466, no. 7306, pp. 604-607, 2010, doi: 10.1038/nature09185.
- [256] H. Ruf *et al.*, "High-harmonic transient grating spectroscopy of NO₂ electronic relaxation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 22, pp. 224303-224303, 2012, doi: 10.1063/1.4768810.

- [257] H. J. Wörner *et al.*, "Conical Intersection Dynamics in NO₂ Probed by Homodyne High-Harmonic Spectroscopy," *Science*, vol. 334, no. 6053, pp. 208-212, 2011, doi: 10.1126/science.1208664.
- [258] M. Baudisch *et al.*, "Ultrafast nonlinear optical response of Dirac fermions in graphene," *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, pp. 1018-1018, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03413-7.
- [259] G. Vampa *et al.*, "All-Optical Reconstruction of Crystal Band Structure," *Physical Review Letters*, vol. 115, no. 19, pp. 193603-193603, 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.115.193603.
- [260] G. Vampa, C. R. McDonald, G. Orlando, D. D. Klug, P. B. Corkum, and T. Brabec, "Theoretical Analysis of High-Harmonic Generation in Solids," *Physical Review Letters*, vol. 113, no. 7, pp. 073901-073901, 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.113.073901.
- [261] G. Vampa and T. Brabec, "Merge of high harmonic generation from gases and solids and its implications for attosecond science," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 50, no. 8, pp. 083001-083001, 2017, doi: 10.1088/1361-6455/AA528D.
- [262] Y. Murakami, M. Eckstein, and P. Werner, "High-Harmonic Generation in Mott Insulators," *Physical Review Letters*, vol. 121, no. 5, pp. 057405-057405, 2018, doi: 10.1103/PhysRevLett.121.057405.
- [263] S. Imai, A. Ono, and S. Ishihara, "High Harmonic Generation in a Correlated Electron System," *Physical Review Letters*, vol. 124, no. 15, pp. 157404-157404, 2020, doi: 10.1103/PhysRevLett.124.157404.
- [264] M. Mitrano *et al.*, "Possible light-induced superconductivity in K₃C₆₀ at high temperature," *Nature*, vol. 530, no. 7591, pp. 461-464, 2016, doi: 10.1038/nature16522.
- [265] T. Oka and S. Kitamura, "Floquet Engineering of Quantum Materials," *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 10, no. 1, pp. 387-408, 2019, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-031218-013423.
- [266] B. Smit *et al.*, "Ultrafast Pathways of the Photoinduced Insulator–Metal Transition in a Low-Dimensional Organic Conductor," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 19, pp. 1900652-1900652, 2019, doi: 10.1002/adma.201900652.
- [267] T. Frigge *et al.*, "Optically excited structural transition in atomic wires on surfaces at the quantum limit," *Nature*, vol. 544, no. 7649, pp. 207-211, 2017, doi: 10.1038/nature21432.
- [268] A. Zong *et al.*, "Evidence for topological defects in a photoinduced phase transition," *Nature Physics*, vol. 15, no. 1, pp. 27-31, 2019, doi: 10.1038/s41567-018-0311-9.
- [269] S. Vogelgesang *et al.*, "Phase ordering of charge density waves traced by ultrafast low-energy electron diffraction," *Nature Physics*, vol. 14, no. 2, pp. 184-190, 2018, doi: 10.1038/nphys4309.
- [270] J. N. Clark *et al.*, "Ultrafast Three-Dimensional Imaging of Lattice Dynamics in Individual Gold Nanocrystals," *Science*, vol. 341, no. 6141, pp. 56-59, 2013, doi: 10.1126/science.1236034.
- [271] Z. He and A. J. Millis, "Photoinduced phase transitions in narrow-gap Mott insulators: The case of VO₂," *Physical Review B*, vol. 93, no. 11, pp. 115126-115126, 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.115126.

- [272] D. Wegkamp and J. Stähler, "Ultrafast dynamics during the photoinduced phase transition in VO₂," *Progress in Surface Science*, vol. 90, no. 4, pp. 464-502, 2015, doi: 10.1016/j.progsurf.2015.10.001.
- [273] S. Wall *et al.*, "Ultrafast disordering of vanadium dimers in photoexcited VO₂," *Science*, vol. 362, no. 6414, pp. 572-576, 2018, doi: 10.1126/science.aau3873.
- [274] A. Cavalleri *et al.*, "Femtosecond Structural Dynamics in VO₂ during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 23, pp. 237401-237401, 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.237401.
- [275] S. Wall *et al.*, "Ultrafast changes in lattice symmetry probed by coherent phonons," *Nature Communications*, vol. 3, no. 1, pp. 721-721, 2012, doi: 10.1038/ncomms1719.
- [276] S. Wall *et al.*, "Tracking the evolution of electronic and structural properties of VO₂ during the ultrafast photoinduced insulator-metal transition," *Physical Review B*, vol. 87, no. 11, pp. 115126-115126, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.115126.
- [277] J. K. Clark, Y.-L. Ho, H. Matsui, B. Vilquin, H. Tabata, and J.-J. Delaunay, "Photoinduced Metal-Like Phase of VO₂ with Subns Recovery," *ACS Photonics*, vol. 7, no. 9, pp. 2395-2404, 2020, doi: 10.1021/acsp Photonics.0c00280.
- [278] W. H. Brito, M. C. O. Aguiar, K. Haule, and G. Kotliar, "Metal-Insulator Transition in VO₂ : A DFT + DMFT Perspective," *Physical Review Letters*, vol. 117, no. 5, pp. 056402-056402, 2016, doi: 10.1103/PhysRevLett.117.056402.
- [279] V. Eyert, "VO₂: A Novel View from Band Theory," *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 1, pp. 016401-016401, 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.016401.
- [280] P. Schilbe, "Raman scattering in VO₂," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 316-317, pp. 600-602, 2002, doi: 10.1016/S0921-4526(02)00584-7.
- [281] R. Hollinger *et al.*, "High-order harmonic generation traces ultrafast coherent phonon dynamics in ZnO," *EPJ Web of Conferences*, vol. 205, pp. 02025-02025, 2019, doi: 10.1051/epjconf/201920502025.
- [282] L. von Grafenstein *et al.*, "5 μm few-cycle pulses with multi-gigawatt peak power at a 1 kHz repetition rate," *Optics Letters*, vol. 42, no. 19, pp. 3796-3799, 2017, doi: 10.1364/OL.42.003796.
- [283] Y. Lu, Y. Feng, L. Chen, and C. Wu, "Damage characteristics of VO₂ films under nanosecond/picosecond laser," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 711, no. 1, p. 012099, 2020/01/01 2020, doi: 10.1088/1757-899X/711/1/012099.
- [284] R. E. F. Silva, F. Martín, and M. Ivanov, "High harmonic generation in crystals using maximally localized Wannier functions," *Physical Review B*, vol. 100, no. 19, pp. 195201-195201, 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.195201.
- [285] N. Tancogne-Dejean, M. J. T. Oliveira, and A. Rubio, "Self-consistent DFT+*U* method for real-space time-dependent density functional theory calculations," *Physical Review B*, vol. 96, no. 24, pp. 245133-245133, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.245133.
- [286] F. Grandi, J. Li, and M. Eckstein, "Ultrafast Mott transition driven by nonlinear electron-phonon interaction," *Physical Review B*, vol. 103, no. 4, pp. L041110-L041110, 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.L041110.

11 ANNEXE I : INFORMATION SUPPLÉMENTAIRE POUR L'ARTICLE 3 – SPECTROSCOPIE D'HARMONIQUES D'ORDRES ÉLEVÉS DANS LES SOLIDES

11.1 Methods

11.1.1 Experimental setup

These experiments were performed on the 50 Hz beamline at the Advanced Laser Light Source user facility (ALLS, Varennes, QC, Canada). A high energy optical parametric amplifier (HE-OPA) was used to generate the mid-infrared (MIR) source used to drive high harmonic generation (HHG) in VO₂. This OPA line is pumped by 1.1 mJ of 800 nm, Ti:sapphire laser light at a 50 Hz repetition rate, producing 150 μJ of 1.7 μm pulses using a commercial two-stage TOPAS system (Light Conversion). The output is further amplified in a 20 × 20 × 1 mm, Type-I BBO crystal ($\theta = 19.9^\circ$) using 20 mJ of 800 nm light. From this, 7 mJ of signal (1.5 μm) and idler (1.7 μm) is produced that is then used to drive the difference frequency generation (DFG) stage. A 10 μm MIR source is obtained by DFG in a 100 μm thick GaSe crystal at 30° to produce ~20 μJ of pulse energy. The MIR was characterized using a Spectral Products grating-based slit monochromator, with a liquid-nitrogen-cooled HgCdTe detector, with a central wavelength found to be 10 μm, and with a pulse duration of 80 fs full width at half maximum (fwhm), measured via frequency resolved optical switching [141]. The OPA line can also be tuned such that the DFG generates 7 μm pulses with pulse duration and energy similar to the 10 μm pulses.

A surface reflection from a thin wedge is taken from the signal arm of the DFG setup to pump the phase transitions in VO₂ at a wavelength of 1.5 μm. The fluence of this pump is modulated using a half-waveplate, Ge polarizer energy throttle and slightly focused using a 150 mm lens to achieve a fluence on the order of tens of mJ cm⁻². The delay between the 1.5 μm pump and the MIR driver is varied using a Thorlabs 2825B dc stepper motor actuator. The pulse duration of the pump was characterized using a home-built second harmonic generation frequency resolved optical gating (SHG-FROG) setup and found to be 50 fs fwhm.

13 μJ of MIR is focused onto the VO₂ sample with an off-axis parabola (OAP) with a reflected focal length of 40 mm. This gives us an intensity of $\sim 1.7 \times 10^{12}$ W cm⁻², and a Keldysh parameter much less than 1, thus we are in the tunneling regime [68, 69]. The HHG yield from the VO₂ driven by 10 μm is collected using an Ocean Optics NIR256 spectrometer starting from the fifth harmonic. Tr-HHG measurements cannot be performed using the seventh harmonic as it is too

close to the pump wavelength to be spectrally separated. The third harmonic driven by 7 μm is collected using a Thorlabs DET10D2 biased InGaAs detector with a long pass filter at 1700 nm. Once again, the tr-HHG measurements from the fifth harmonic cannot be separated from the pump wavelength. The HHG spectra were taken using the spectrometer and the amplitude of the fifth harmonic yield was measured using the photodiode. Unless otherwise specified, the experiments were performed in ambient conditions at a room temperature of 20 $^{\circ}\text{C}$. HHG measurements were taken in both transmission and in the backward direction. Complementary pump-probe transmissivity measurements were performed using the 50 fs, 1.7 μm idler pulses as the probe.

11.1.1 Sample preparation

The epitaxial VO_2 samples were deposited onto a 532 μm *r*-cut sapphire substrate via reactive pulsed laser deposition (PLD) and grown to a thickness of 100 nm at the Laboratory of Micro and Nanofabrication (LMN, Varennes, QC, Canada). The measured band gap (E_g) of the sample is found to be $E_g = 0.683 \pm 0.002$ eV (1815 nm). Details of the deposition process and characterization of the sample can be found in Bionta *et al.* [174].

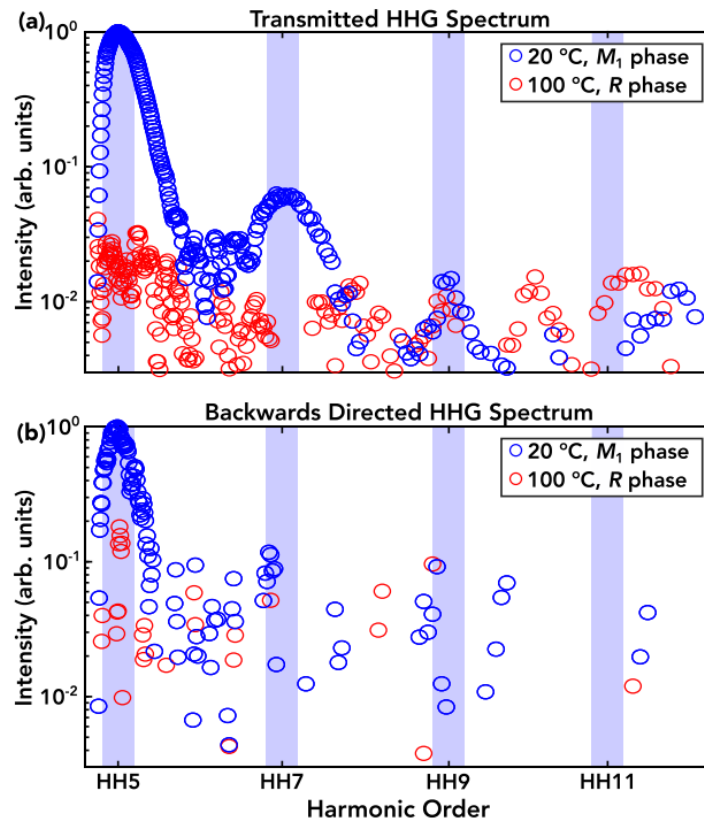


Figure 11.1 M_1 vs R phase harmonic generation in the forward and backward direction

M_1 vs R phase harmonic generation. High harmonic spectra in the forward (top) and backward (bottom) direction for the M_1 phase (blue) at 20 °C and R phase (red) at 100 °C. Blue shaded rectangles show location of expected harmonics. HH: high harmonic.

11.2 R phase measurements

For comparison to the photoexcited phase transition with high fluence to the R phase, measurements were performed at a temperature of 100 °C. This temperature is well above the critical temperature for the IMT in VO_2 of ~ 343 K (~ 70 °C) so the sample is sure to be in the R phase. The generated high harmonic spectra in the forward and backward [119] direction are compared for the M_1 vs R phases in Figure 11.1.

11.3 Fitting

From the UED and time resolved (tr-)HHG results, timescales for all three phase transitions can be found.

11.3.1 UED results from Morrison *et al.* [20]

Time constants for the $M_1 \rightarrow R$ and $M_1 \rightarrow \mathcal{M}$ phase transitions were found from the UED results of Morrison *et al.* [20]. We compared the time constant found for the $M_1 \rightarrow \mathcal{M}$ phase transition with that obtained from the tr-HHG.

$M_1 \rightarrow \mathcal{M}$ phase transition. The $M_1 \rightarrow \mathcal{M}$ time constant was found by fitting the UED results of Morrison *et al.* [20] for formation of the \mathcal{M} phase to a time constant of $t_{\text{UED,slow}} = 1.6 \pm 0.2$ ps to the changing (200) and (220) peaks that are present for both the monoclinic and rutile phases in VO_2 (Figure 11.2, red circles). If an $M_1 \rightarrow R$ transition is initiated via photoexcitation, a ~ 300 fs time constant would be observed for the $(30\bar{2})$ peak. However, a slower process is observed, even at lower pump fluences. This is because the atomic form factor term in the scattering intensity increases due to an electronic reorganization of the electrostatic potential since the diffracted intensity is sensitive to the valence charge distribution. This is attributed to the formation of the \mathcal{M} state. Since the (200) and (220) are relatively low index peaks with a low scattering vector, they are sensitive to long range order in the sample. A time constant for the $M_1 \rightarrow \mathcal{M}$ is found to be $t_{\text{slow}} = 1.6 \pm 0.2$ ps (Figure 11.2, red dashed line) when pumped with 20 mJ cm^{-2} at 800 nm.

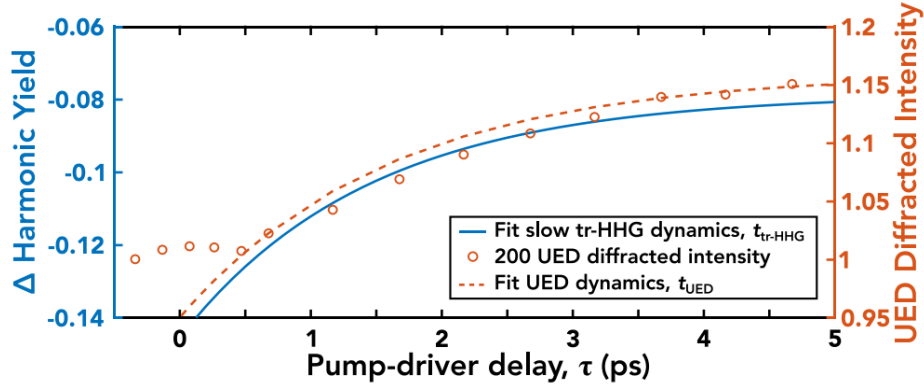


Figure 11.2 Comparison of the slow timescale from the UED and tr-HHG results

Slow timescale. The slow timescale retrieved from third harmonic tr-HHG (blue curve) is in good agreement with results from UED measurements (data: red circles; fit: red dashed curve).

11.3.1 HHG results from this work

The two timescales present in the change in harmonic yield were each fitted to a biexponential equation of the form

$$S = A_0 - A_1 e^{-(t-t_{0,fast})/t_{c,fast}} + B_0 - B_1 e^{-(t-t_{0,slow})/t_{c,slow}} \quad (11.1)$$

where $t_{c,fast}$ and $t_{c,slow}$ are the time constants. This is consistent with the theory analysis of He and Millis [271] who show that the $M_1 \rightarrow \mathcal{M}$ phase transition has two components: a fast thermalization transition ($M_1^* \rightarrow M_1^{*,b}$), followed by the long relaxation to the \mathcal{M} phase ($M_1^{*,b} \rightarrow \mathcal{M}$). These two transitions are probed using the tr-HHG yield.

The time constants for each transition are found as follows:

$M_1^* \rightarrow M_1^{*,b}$ phase transition. The $M_1^* \rightarrow M_1^{*,b}$ time constant is found when the system is pumped by a low fluence of 3 mJ cm^{-2} (at $1.5 \text{ }\mu\text{m}$). At this fluence, there is insufficient energy to initiate the phase transition and the system returns to the M_1 state after photoexcitation. We fit these features to the third and fifth tr-HHG curves to give us $t_{\Delta\text{HH}3,fast} = 300 \pm 24 \text{ fs}$ and $t_{\Delta\text{HH}5,fast} = 245 \pm 68 \text{ fs}$ (Figure 11.3) respectively, which is in good agreement of the $\sim 100\text{s fs}$ found by He and Millis [271].

$M_1^{*,b} \rightarrow \mathcal{M}$ phase transition. Looking at an IMT pumped with moderate fluence ($12\text{--}20 \text{ mJ cm}^{-2}$ at $1.5 \text{ }\mu\text{m}$), we are able to clearly see the $M_1^{*,b} \rightarrow \mathcal{M}$ timescales from our datasets (Figure 11.4 green curves) and are in good agreement with the UED results of Ref. [20] (Figure 11.2). We can extract a slow timescale for the $M_1^{*,b} \rightarrow \mathcal{M}$ transition of $t_{\Delta\text{HH}3,slow} = 1.45 \pm 0.34 \text{ ps}$ and $t_{\Delta\text{HH}5,slow} = 1.10 \pm$

0.37 ps for the tr-HHG yields of the third and fifth harmonics. Figure 11.4(b) shows the absolute change in harmonic yield plotted on a semilogarithmic scale. In this case, the two timescales present as two intersecting linear fit lines, whose slopes correspond to the timescales of the phase transitions.

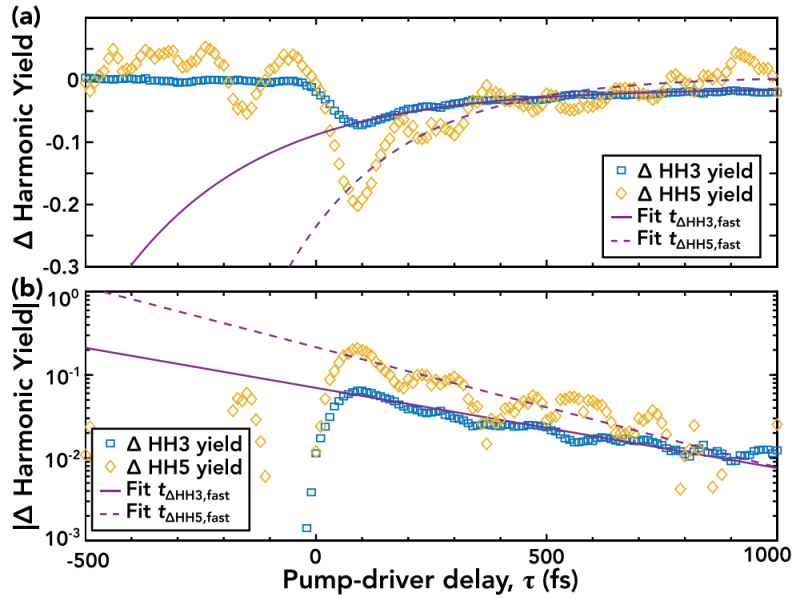


Figure 11.3 Fast timescale retrieved from the tr-HHG measurements

Fast timescale. (a) Fast time dynamics for the $M_1^* \rightarrow M_1^{*b}$ transition of $t_{\text{fast}} = 300 \pm 24$ fs and 245 ± 68 fs retrieved from the third and fifth tr-HHG measurements respectively. Each measurement was pumped with only 3 mJ cm^{-2} where this is the only transition present. (b) Absolute change in harmonic yield plotted on a semilogarithmic scale to show the single exponential timescale present. HH: high harmonic.

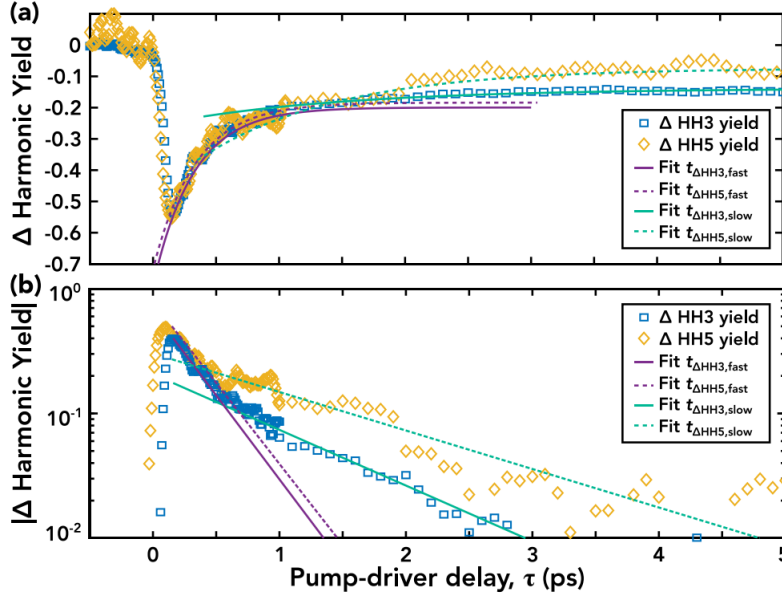


Figure 11.4 Two timescales retrieved from the tr-HHG measurements

Two timescales. (a) Initiating the IMT with moderate pump fluences of 20 and 12 mJ cm⁻² (at 1.5 μm) (HH3, blue squares and HH5, yellow diamonds respectively) presents both the $M_1^* \rightarrow M_1^{*b}$ and $M_1^{*b} \rightarrow \mathcal{M}$ timescales in the changing harmonic yield for both the third and fifth tr-HHG measurements. Fast dynamics of $t_{\text{fast}} = 322 \pm 34$ fs and 400 ± 108 fs (purple curves), and slow dynamics of $t_{\text{slow}} = 1.45 \pm 0.34$ ps and 1.10 ± 0.37 ps (green curves) are retrieved from the third and fifth harmonic curves respectively. (b) Absolute change in harmonic yield plotted on a semilogarithmic scale showing the biexponential fit as two intersecting linear lines corresponding to timescales in the phase transition. HH: high harmonic.

11.4 Theoretical tr-HHG calculations for semiconductor systems

To demonstrate that the tr-HHG response in VO₂ differs dramatically from that expected from a conventional semiconductor system where correlations are negligible, we simulated the tr-HHG response of a model semiconductor with the same band gap (0.68 eV) as VO₂. We constructed the tight binding Hamiltonian of a 2D, two-band hexagonal system with a separation between atoms of $a = 4.9$ Å, first neighbor hopping $t = 0.1$ a.u., and no higher order hoppings. Following the method described in [284], we used the density matrix equations to propagate the fully filled valence band in the presence of a pump and driver field with the same parameters as in the experiment, i.e., 1.5 μm pump of 50 fs duration and intensity of $I = 0.3$ TW cm⁻², and 7 and 10 μm drivers of 80 fs duration and intensity $I = 2$ TW cm⁻². We included a dephasing parameter of $T_2 = 4$ fs, similar to that used before [260]. The HHG response was computed from the current, following the method described in [284].

The left column of Figure 11.5 shows the intensity of the HHG spectra at various pump-driver time delays for both 10 μm [Figure 11.5(a)] and 7 μm [Figure 11.5(c)] drivers. The right column shows the integrated intensity of the third, fifth, and seventh harmonics as a function of the pump-driver

time delay, analogous to that plotted in Figure 7.3. The integration was performed over an energy window of $[(N - 0.5)\omega, (N + 0.5)\omega]$, where N is the harmonic order and ω is the driver frequency. The differences between the tr-HHG response in the conventional semiconductor (Figure 11.5) and VO₂ (Figure 7.3) are dramatic. For the model conventional semiconductor, where electron correlation is absent, harmonics show an increasing yield when the driver arrives after the pump. This is because the electron population in the conduction band, excited by the pump, concentrates in a specific region of the Brillouin zone. The delayed driver then induces charge oscillations in the k space, generating harmonics. When the pump and the driver pulses overlap, the harmonic yield increases for increasing delay simply because there are more electrons in the conduction band, injected by the pump. These electrons can then be driven to generate intraband harmonics [Figure 11.5(b) and Figure 11.5(d), positive delays]. The harmonic yield reaches a stable value when the pump and the driver fields no longer overlap (~ 200 fs). This stable value and the rise of the harmonic yield naturally occur in the absence of correlations, because there is no structural modification of the lattice and the system remains a gapped semiconductor for all delays.

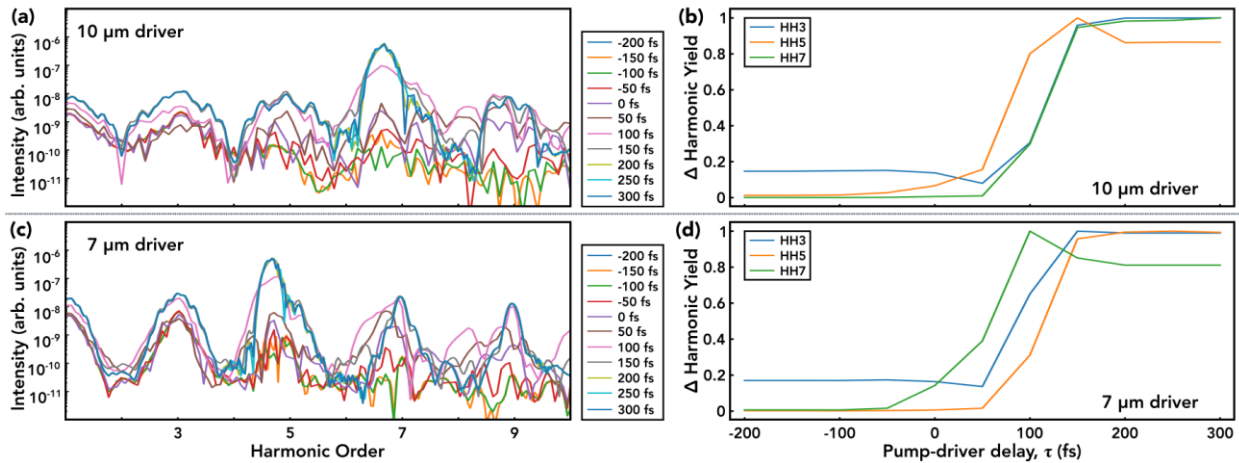


Figure 11.5 Calculated tr-HHG traces for a semi-conductor system

Calculated tr-HHG traces. Calculated tr-HHG traces for a semiconductor system with a band gap of 0.68 eV photoexcited with 1.5 μm , and with HHG driven by 10 μm (top) or 7 μm (bottom). Negative delays indicate the harmonic generating driver pulse arrives before photoexcitation. (a) and (c) show the harmonic spectra for various pump delays. (b) and (d) show the tr-HHG traces for the third, fifth, and seventh harmonic orders for each driver frequency. An increase in harmonic yield is observed for positive delays in this semiconductor system, contrasting with the decrease in yield observed for VO₂.

The observed dynamics in VO₂ are very different as a consequence of the correlated processes. The IMT phase transition and the collapse of the band gap within 25 fs [177] are reflected in the drop in the harmonic yield observed in the experimental tr-HHG traces for VO₂ (Figure 7.3), as explained in the main text.

A theoretical description of the experiment requires fully correlated, time-dependent simulations of VO₂ in the presence of strong laser fields, including a dynamical description of phonons. Such simulations are currently a major theoretical challenge and are out of the scope of this paper, but we point out that several works are currently addressing this problem. Studies have been performed on a 1D Hubbard model [102, 262], and TDDFT+*U* (time dependent density functional theory plus Hubbard *U*) calculations have been extended to incorporate a dynamically modulated Hubbard parameter *U*, where *U* is modified by the strong electric field [101, 285]. More recently, a work was developed in the 1D Hubbard model including a time-dependent description of one phonon mode [286]. These works show promise that these types of experiments could be theoretically simulated in the near future.

11.5 Phonon modes

A fast Fourier transform (FFT) was performed on the tr-HHG traces showing significant oscillations. These include

- (i) 3rd harmonic of 7 μm, 24 mJ cm⁻²,
- (ii) 3rd harmonic of 7 μm, 30 mJ cm⁻²,
- (iii) 5th harmonic of 10 μm, 6 mJ cm⁻²,
- (iv) 5th harmonic of 10 μm, 24 mJ cm⁻².

For these traces, the fast timescale fit found in Appendix 11.3 was subtracted for short timescale traces [e.g., Figure 7.3(d) and Figure 7.4(b)] leaving a flat trace with only the phonon oscillation. We then performed an FFT on these traces as shown in Figure 11.6(a), revealing peaks at around 6 ± 2 THz. This error encompasses the two lowest order phonon modes at 4.4 and 5.7 THz [272, 275, 276, 280]. The large error is due to the low signal-to-noise ratio of our data from the 50 Hz repetition rate of our laser system. Oscillations with frequencies centered at the peaks found from the FFT were added back to the fast timescale fit from Appendix 11.3, and overlaid with the tr-HHG data in Figure 11.6(b) (data: circles; fits: solid curves).

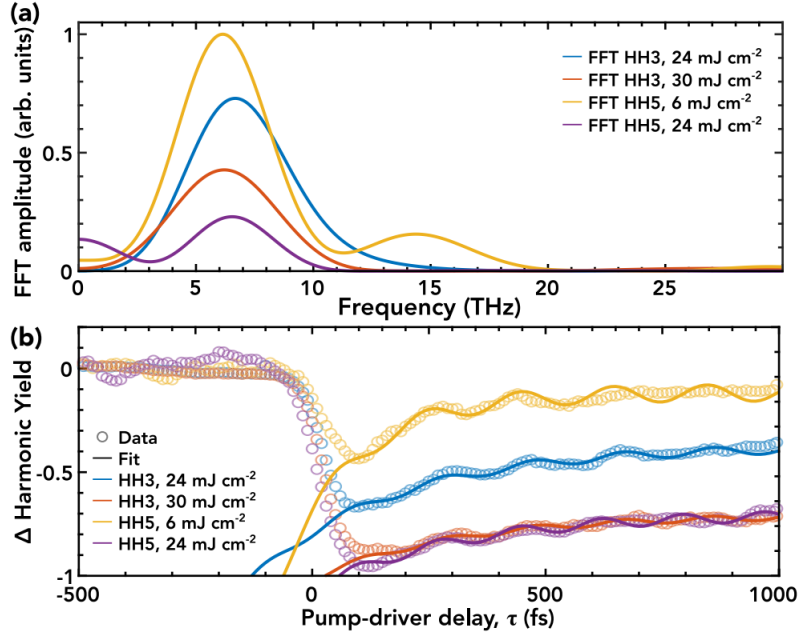


Figure 11.6 Phonon mode analysis

Phonon mode analysis. (a) Fast Fourier transform of the oscillations observed in Figure 7.4(b). (b) Oscillation frequencies retrieved from (a) added to the fast timescales found in Appendix 11.3 (solid curves) are overlaid with the tr-HHG data (circles).

11.6 Backward direction harmonic measurements

While the measurements presented in the main text were performed in transmission, the same tr-HHG measurements for the fifth harmonic of 10 μm were realized in the backward direction [119], demonstrating the same behavior with a recovery of the harmonic yield for low and intermediate pump fluences (Figure 11.7).

Backward emitted harmonics are generated on the front surface of the material without propagation through the sample, thus the evolution of the harmonic yield detected originates from variations in the material state. When modulating the pump fluence initiating the IMT, we see the same temporal yield dependency in the backward emitted harmonic generation as in the forward direction. This indicates that the changing of states of VO₂ actually affects the production of the harmonics, and does not simply change the transmission of the harmonics through the sample.

As we are able to detect harmonics that are generated in reflection, we can establish that the harmonics are generated on the surface of the sample. Although the signal-to-noise ratio is lower in reflection as there is less signal to collect, the recovery in harmonic yield to the \mathcal{M} state is clearly present alongside the two timescales for transition from the $M_1^* \rightarrow M_1^{*,b}$ and $M_1^{*,b} \rightarrow \mathcal{M}$ phases.

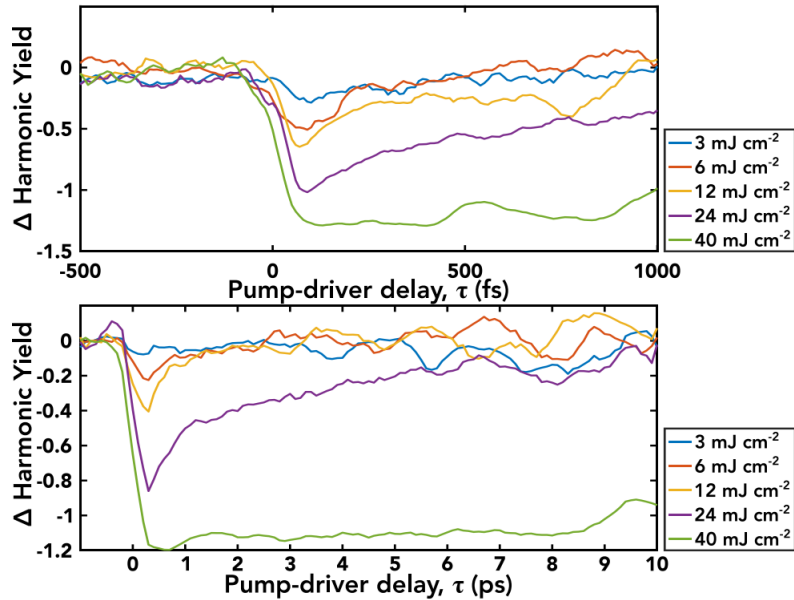


Figure 11.7 Harmonic yield in the backwards direction

Harmonic yield in the backwards direction. These curves show the change in harmonic yield for harmonics generated in the backwards direction. We can still see the same double timescale that is observed in transmission.

11.7 Pump-probe results at other wavelengths

Complementary data for IR transmissivity results was compared in the case of a 1.3 μm pump and 4.0 μm probe (Figure 11.8). Although only one fluence was tested, no features were observed besides the expected monotonic drop in transmission. This is similar to the dynamics observed for the 1.5 μm pump, and 1.7 μm probe presented in the manuscript.

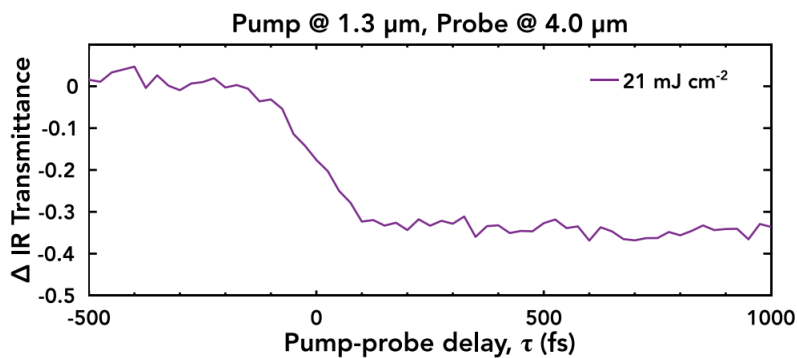


Figure 11.8 Time-resolved IR transmittance with a 1.3 μm pump and 4.0 μm probe

1.3 μm pump, 4.0 μm probe. Complementary measurements with a 1.3 μm pump and 4.0 μm probe show similar dynamics to the IR transmissivity results presented in the paper.