



MEMOIRE

En vue de l'obtention du

MASTER RECHERCHE

En

Physique de l'interaction rayonnement-matière (PIRM)

Présenté et Soutenu par :

Hanine Marwan Al Khabbaz

Le mardi 17 septembre 2019

Titre

Simulation de la photoluminescence des matériaux 2D

Encadrant

Dr. Roy Aad

Lecteurs

Dr. Ziad Bitar

Dr. Ola Karhani

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----|
| TABLE DES MATIÈRES | I |
| Remerciements..... | III |
| RESUME | IV |
| ABSTRACT | IV |
| Introduction..... | V |
| Chapitre 1 : Etat de l'art | 1 |
| 1.1 Émission dans la couche..... | 1 |
| 1.2 Introduction sur le MoS ₂ | 2 |
| 1.3 Structure électronique de bande | 2 |
| 1.4 Gap direct et gap indirect..... | 3 |
| 1.5 Le spectre de PL du MoS ₂ | 6 |
| 1.6 Monocouche de MoS ₂ autoportée (freestanding) | 7 |
| 1.7 Monocouche de MoS ₂ sur ZnO | 10 |
| 1.8 Monocouche de MoS ₂ sur TiO ₂ / Métal (Au, Ag, Cu, Al) | 12 |
| Chapitre 2 : Etude théorique..... | 16 |
| 2.1 L'efficacité quantique..... | 16 |
| 2.2 Matrice de transfert | 20 |
| Méthode de la matrice de transfert | 20 |
| Interface entre 2 médias | 20 |
| Cas d'un film mince | 23 |
| Généralisation | 25 |
| 2.3 Méthode des termes sources..... | 26 |
| Introduction..... | 26 |
| Émission de dipôles électriques dans une multicouche | 27 |
| Chapitre 3 : Conclusion et perspective | 32 |
| 3.1 L'efficacité d'extraction..... | 32 |
| 3.2 Diagrammes de rayonnement | 35 |
| 3.3 Le matériau MoS ₂ sur un support métallique..... | 40 |
| Références | 41 |
| LISTE DES ABREVIATIONS | 43 |
| LISTE DES FIGURES..... | 44 |
| LISTE DES TABLEAUX | 45 |

Remerciements

Je souhaite remercier les personnes impliquées dans l'aboutissement de mon stage, tout spécialement mon directeur de stage Dr ROY AAD pour son encadrement, sa patience et la clarté de son discours. Grand merci pour son aide dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie les membres de mon jury de stage : Dr ADNAN NAJA, le responsable du Master 2 PIRM et t mes rapporteurs : Dr ZIAD BITAR et Dr OLA KARHANI pour avoir pris le temps de lire et évaluer mon manuscrit.

Je remercie infiniment l'équipe de l'école doctorale : Prof. MOHAMAD KHALIL, directeur de l'école doctorale des sciences et technologies EDST pour m'avoir accueillie au sein de l'institut, l'assistante de la salle informatique Mme MIRNA MOKHTAR et mes amies: JOUHAD, IMAN et KHAWLA. Je souhaite bonne chance à eux durant leurs soutenances.

J'adresse ma reconnaissance à tous mes professeurs pendant mes études au Liban et ici. Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenue.

En particulier, un grand merci de tout mon cœur à BILAL pour son encouragement et mes sincères remerciements s'adressent à mes parents que j'aime beaucoup "MARWAN" et "SALAM", ma sœur "HADIL" et mon frère "WAEL" sans eux je ne saurais absolument pas où j'en suis aujourd'hui.

RESUME

Les matériaux 2D sont actuellement un sujet de recherche d'actualité. Récemment, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) ont reçu une attention accrue. Contrairement au graphène, les TMDC présentent une bande interdite, une condition nécessaire pour diverses applications. D'une manière générale, l'écart de bande des TMDC présente une transition indirecte à directe conduisant ainsi à une photoluminescence excitonique plus efficace.

En raison de la nature multicouche du problème, la méthode de la matrice de transfert et la méthode des termes sources peuvent être appliquées pour étudier respectivement l'absorbance et l'efficacité d'extraction. Auparavant, nous avons appliqué ces méthodes pour simuler les propriétés de photoluminescence des couches minces d'oxyde de zinc. Plus récemment, ces méthodes présentées ont été utilisées pour simuler la photoluminescence de matériaux 2D et ont présenté un bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons l'intention d'utiliser ces deux méthodes afin de simuler les propriétés d'excitation et d'extraction de matériaux 2D (principalement MoS₂) dans divers environnements optiques.

ABSTRACT

2D materials are currently a research hot topic. Recently, transition metal dichalcogenides (TMDCs) have received increased attention. Unlike graphene, TMDCs present a bandgap, a necessary condition for various applications. In a general manner, the bandgap of TMDCs presents an indirect-to-direct transition thus leading to more efficient excitonic photoluminescence.

Due to the multi-layered nature of the problem, transfer matrix method and source-terms method can be applied to respectively investigate the absorbance and extraction efficiency. Previously, we have applied these methods to simulate the photoluminescence properties on zinc oxide thin films. More recently, these methods presented were used to simulate the photoluminescence of 2D materials and presented a good agreement with experimental results. We intend to use these two methods in order to simulate the excitation and extraction properties of 2D materials (mainly MoS₂) under various optical environments.

Introduction

À ce jour, les matériaux 2D, comme le graphène et les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) restent intéressants pour les chercheurs en raison de leurs propriétés intrigantes dans un certain nombre de domaines.

Comme le graphène, les TMD sous forme 2D ont des propriétés électriques, chimiques, mécaniques ou thermiques très intéressantes lorsqu'ils sont sous forme d'une seule monocouche atomique. En particulier, les monocouches de TMD sont apparues récemment comme des nanostructures très prometteuses pour diverses applications dans l'optique, l'électronique, la catalyse et les biocapteurs. Le regain d'intérêt récent pour les TMD est dû aux composants électroniques ultimes de type transistor ou phototransistor, en exploitant les propriétés de ces matériaux.

Les monocouches de TMD et le graphène ont certaines caractéristiques communes par exemples : les issues des matériaux lamellaires. Mais, ils diffèrent par leurs propriétés électroniques et optiques et peuvent être complémentaires dans certaines applications. Les monocouches de TMD sont généralement des MX_2 , où M consiste d'un des atomes des métaux de transition (Cu, Mo, ou W etc..) et X consiste d'un des atomes des chalcogènes (S, Se ou Te), et se composent de trois plans atomiques au lieu d'un où les atomes du métal de transition (M) forment un plan pris en sandwich entre deux plans de chalcogène (X) comme montre la figure 1. Chaque atome de métal de transition est relié à six atomes de chalcogène qui sont en coordination trigonale prismatique par rapport aux atomes de métal (structure 2H). [1]

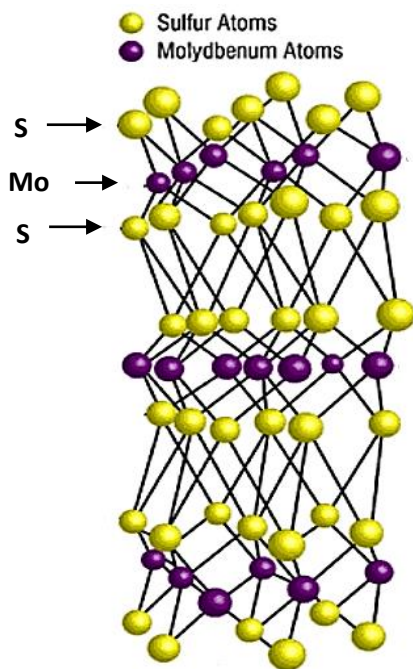


fig 1. Représentation de la structure du MoS₂ (Projection selon [110] de la structure cristalline du polytype 2H du MoS₂)

Le TMD le plus étudié est MoS_2 , qui est relativement abondant en tant que minéral et bien connu pour ses applications tribologiques et catalytiques. Un regain d'intérêt pour les essais matériels "2D" de van der Waals en couches, en particulier pour les applications électroniques et optoélectroniques, s'est manifesté depuis leur isolement récent en couches atomiquement minces (2D) par exfoliation. Parmi les matériaux 2D les plus célèbres se trouve peut-être le graphène, le film semi-métallique monocouche de carbone mince, qui a fait l'objet d'un examen approfondi au cours de la dernière décennie et n'entre pas dans le cadre de cet examen. Les TMDs, au contraire du graphène, présentent un comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe utiles pour diverses applications optiques et électroniques.

La recherche sur les documents du TMDC dispose d'une bibliographie étendue et riche qui remonte à 50 ans ou plus. Les comptes rendus des travaux antérieurs ont été publiés par Yoffe et ses collègues et ont fait l'objet d'une série d'ouvrages de conférence qui vont bien au-delà des TMDC et se sont poursuivis tout au long des années 1990. Plus récemment, MoS_2 et d'autres TMDC ont été explorés pour la nanoélectronique.

L'intérêt de ces TMDC réside dans la perspective d'exploiter la physique et la structure électronique des couches minces TMDC monocouches et multicouches dans les dispositifs et composants de dispositifs, l'amélioration du contrôle électrostatique des effets de champ (en principe) et la facilité relative à produire "simplement" par exfoliation des couches minces atomiques pour les liaisons de surface.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1 Émission dans la couche

La photoluminescence est divisée en deux catégories: la fluorescence et la phosphorescence. Une paire d'électrons occupant le même état fondamental électronique possède des spins opposés, dans ce cas, elle est dite dans un état de spins singulets (Figure 2(a)). Lorsqu'un analyte absorbe un photon ultraviolet ou visible, un de ses électrons de valence passe de l'état fondamental à un état excité avec une conservation du spin de l'électron (Figure 2(b)). L'émission d'un photon de l'état excité singulet à l'état fondamental singulet, ou entre deux niveaux d'énergie ayant le même spin, est appelée fluorescence. La probabilité de fluorescence est très élevée et la durée de vie moyenne d'un électron à l'état excité n'est que de 10^{-5} – 10^{-8} s. Par conséquent, la fluorescence se désintègre rapidement une fois que la source d'excitation est éliminée.[2]

Dans certains cas, un électron dans un état excité singulet est transformé en un état excité en triplet (Figure 2(c)) dans lequel son spin n'est plus associé à l'état fondamental. L'émission entre un état d'excitation triplet et un état fondamental singulet, ou entre deux niveaux d'énergie différents par leurs états de spin respectifs, est appelée phosphorescence. Comme la durée de vie moyenne de la phosphorescence est comprise entre 10^{-4} et 10^4 s, la phosphorescence peut durer un certain temps après l'élimination de la source d'excitation.

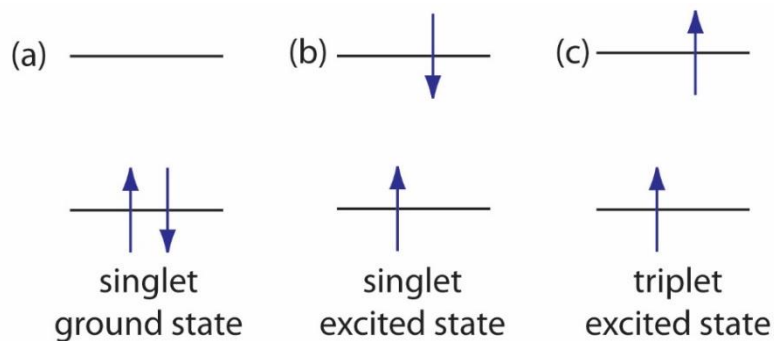


fig 2. Configurations électroniques pour (a) un état fondamental singulet, (b) un état excité singulet, et (c) un état excité triplet.

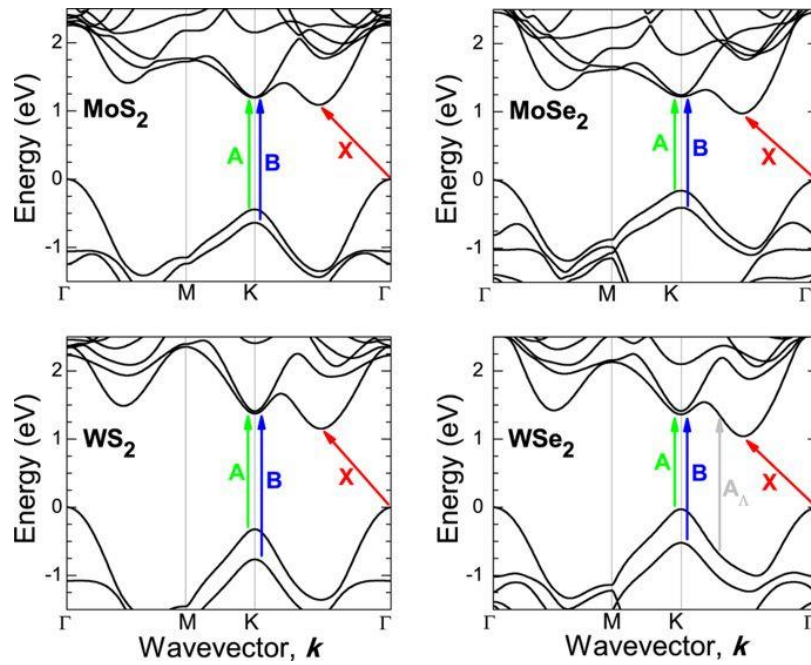


fig 4. Structure de bande électronique pour les cristaux (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ et (d) WSe₂ avec des transitions optiques marquées A, B et X.

1.4 Gap direct et gap indirect

En physique des semi-conducteurs, on appelle gap, la largeur de la bande interdite, ou l'intervalle d'énergie situé entre l'état de plus basse énergie de la bande de conduction (BC) et l'état de plus haute énergie de la bande de valence (BV). On parle de gap direct lorsque ces deux extremums correspondent au même quasi-moment (quantité de mouvement associée au vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin), et de gap indirect lorsque la différence entre les vecteurs d'onde de ces deux extremums est non nulle. Les matériaux à gap direct et ceux à gap indirect se comportent très différemment du point de vue optoélectronique car les porteurs de charge des matériaux à gap direct peuvent passer d'une bande à l'autre en échangeant simplement un photon, dont la quantité de mouvement est négligeable à ces niveaux d'énergie, tandis que les porteurs des matériaux à gap indirect doivent interagir à la fois avec un photon et avec un phonon afin de modifier leur vecteur d'onde, ce qui rend la transition moins probable.

[4]

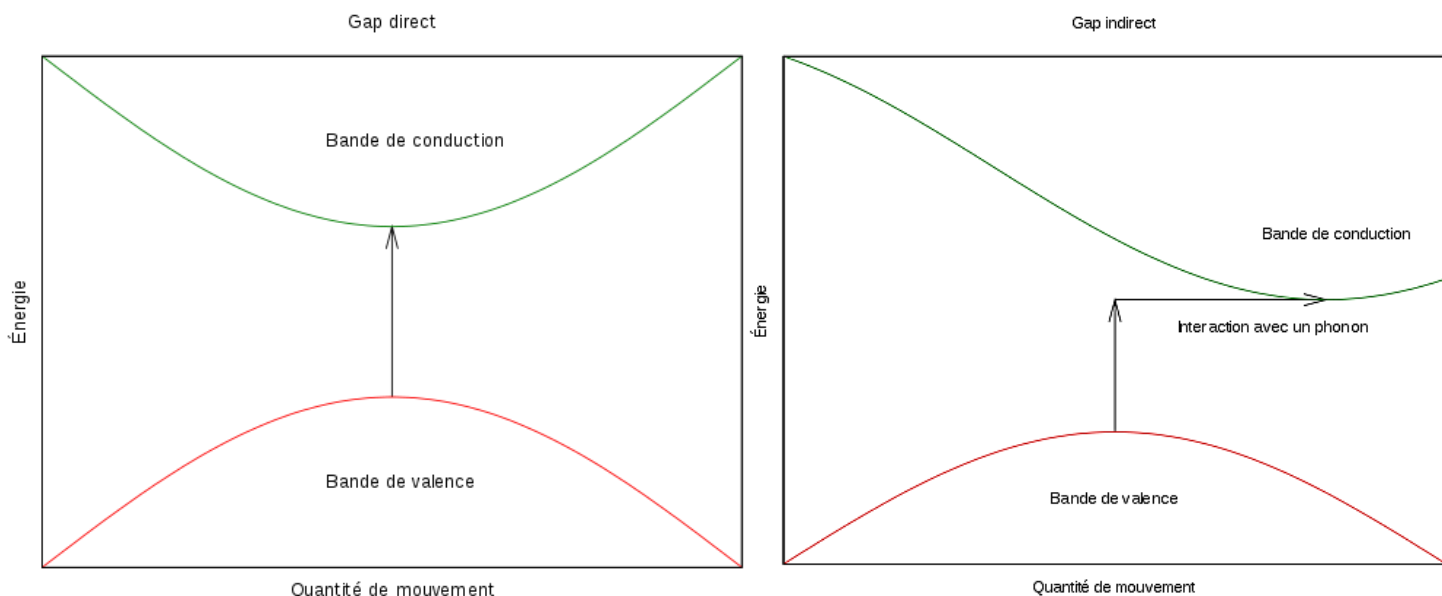


fig 5. Représentation d'un gap direct et d'un gap indirect dans un semiconducteur.

En tant que matériau à intervalle indirect, la bande interdite PL dans MoS₂ en vrac est un processus faible assisté par phonon et on sait que son QY (quantum yield, rendement quantique) est négligeable. Des PL appréciables ont toutefois été observés à partir d'échantillons de MoS₂ à plusieurs couches et des PL étonnamment brillants ont été détectés à partir d'échantillons monocouches. L'intensité de PL mesurée sous une excitation identique à 2,33 eV pour une monocouche en suspension et un échantillon bicouche est extrêmement différente [Fig. 6(a)]. Le PL QY diminue progressivement avec l'épaisseur croissante N = 1-6 [Fig.6(a)]. [5]

Un QY PL de l'ordre de 10⁻⁵-10⁻⁶ a été estimé pour des échantillons à plusieurs couches de N (nombre de couches) = 2-6, une valeur aussi élevée que 4×10⁻³ a été observée dans la limite de l'épaisseur d'une monocouche. En plus de la différence significative dans le QY du PL, les spectres normalisés du PL pour les échantillons monocouches et à plusieurs couches sont très différents les uns des autres [Fig. 6(b)]. Le spectre PL des échantillons monocouches en suspension se compose d'une seule caractéristique étroite de 50 meV de largeur, centrée à 1,90 eV. En revanche, les échantillons de plusieurs couches présentent plusieurs pics d'émission (marqués A, B et I). Le pic A coïncide avec le pic d'émission de monocouche. Elle passe au rouge et s'élargit légèrement avec l'augmentation de N. Le pic B se situe à environ 150 meV au-dessus du pic A. La caractéristique générale I, qui se situe en dessous du pic A, passe systématiquement à des énergies inférieures, approchant l'énergie du gap indirecte de 1,29 eV, et devient moins importante avec l'augmentation de N [figure 6(c)]. Alors l'efficacité de l'émission est très importante pour les monocouches tandis que l'émission est très faible pour les échantillons bicouches C'est pourquoi il faut utiliser les monocouches (à gap direct) et pas les bicouches (à gap indirect).

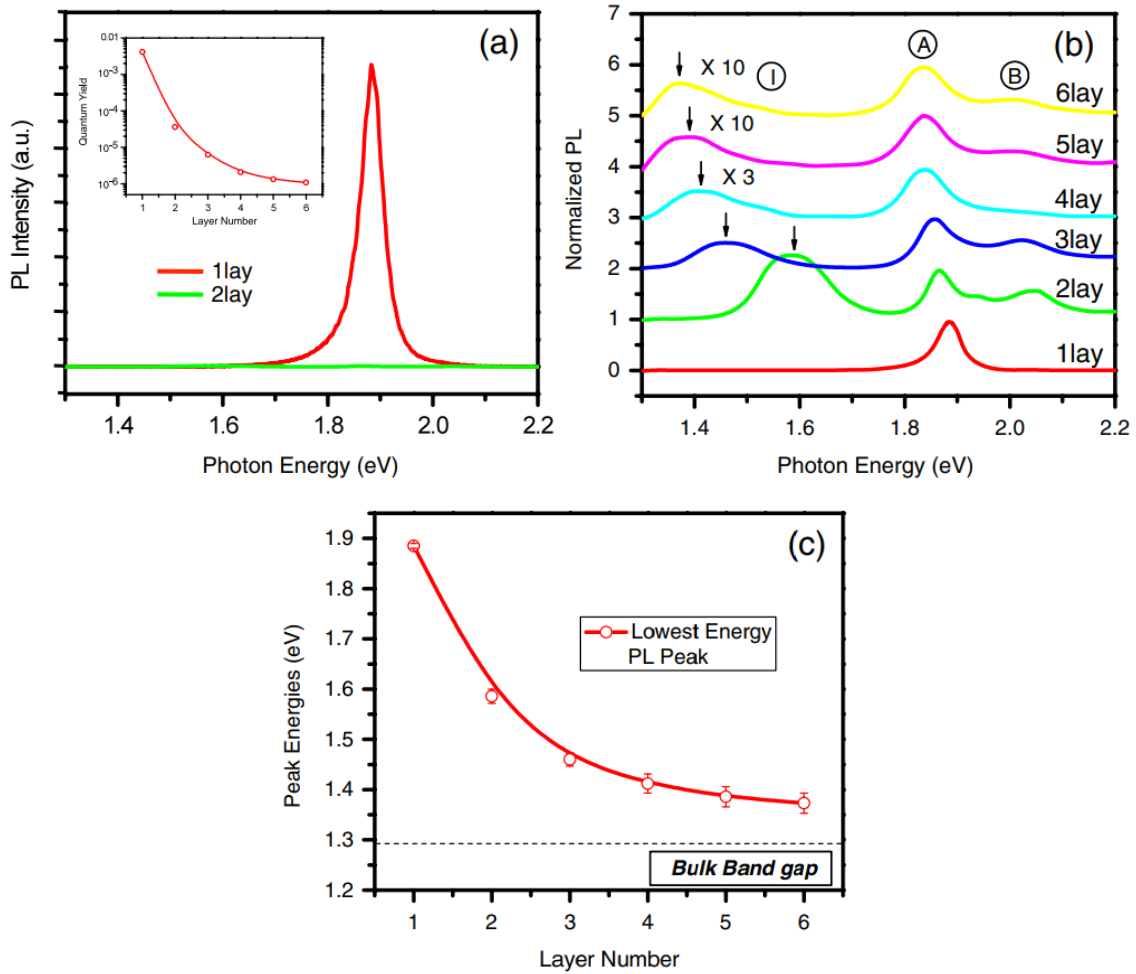


fig 6. (Couleur en ligne). a) Spectre PL pour les échantillons MoS₂ monocouche et bicouche dans la gamme d'énergie photonique allant de 1,3 à 2,2 eV. Encadré : PL QY de couches minces pour N = 1-6. (b) Spectre PL normalisé par l'intensité du pic A des couches minces de MoS₂ pour N = 1-6. La caractéristique I pour N = 4-6 est agrandie et les spectres sont déplacés pour plus de clarté. (c) Énergie de bande interdite des couches minces de MoS₂, déduite de l'énergie de la caractéristique PL I pour N = 2-6 et de l'énergie du pic PL A pour N = 1. La ligne en pointillés représente l'énergie (indirecte) de la bande interdite de MoS₂ en vrac.

1.5 Le spectre de PL du MoS₂

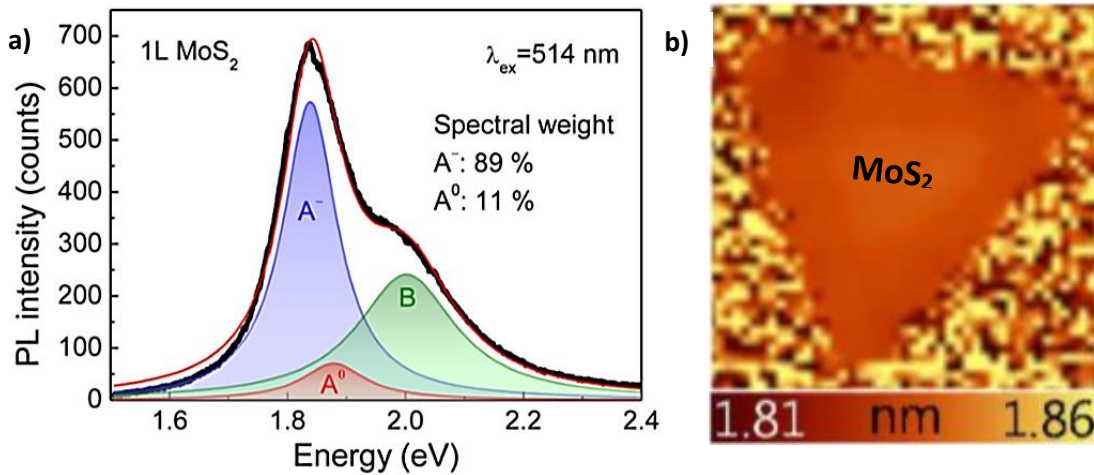


fig 7. (a) Spectres PL de la monocouche 1L MoS₂. Les lignes en bleus et en rouges indiquent les positions des pics PL de 1L MoS₂. (b) Carte d'intensité PL intégrée de 1L MoS₂.

L'intensité PL intégrée de la région 1L-MoS₂ pure sous excitation laser à longueur d'onde de 514 nm est faible comme le montre le rendu 3D de la carte d'intensité PL de la figure 7 (a). Cette figure montre 3 pics lorentziennes, le trion A⁻ dominant a un poids spectral de 89 % mais celle d'A⁰ est très faible d'environ 11%. La forme et la position du pic PL de 1L MoS₂ sont assez uniformes, comme le montre la carte de position du pic PL de la figure 7 (b).

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) ont beaucoup attiré l'attention en ce qui concerne leur physique fondamentale et leurs diverses applications.[5] Ces semi-conducteurs bidimensionnels (2D) subissent des modifications remarquables dans leurs structures électroniques, en fonction du nombre de couches qui les composent, des semi-conducteurs à bande interdite indirects aux monocouches semi-conducteurs à bande interdite directs. La monocouche (1L) de MoS₂ et ses analogues (MoSe₂, WS₂, WSe₂, etc.) sont des exemples de TMD pouvant avoir des applications potentielles dans les dispositifs émetteurs de lumière [6], les phototransistors [7] et les capteurs.

La bande interdite directe des monocouches TMD (1L-TMD) permet l'émission des photons par des transitions optiques des excitons complexes tels que les excitons et les trions neutres. Des paires d'électrons-trous dans 1L-MoS₂ forment des états d'excitons stables même à température ambiante en raison des fortes interactions coulombiennes dans un tel système 2D limité. Les trions sont également formés, par deux électrons (ou un électron) et un trou (ou deux trous), lorsqu'il y a un excès d'une charge ou de l'autre. [8]

Alors que les rendements quantiques en 1L-TMD sont assez faibles, la capacité de contrôler les populations des excitons complexes dans 1L-TMD par divers processus de control de l'environnement optique et de transfert de charge constitue un avantage intéressant et offre de nombreuses possibilités pour l'ingénierie des propriétés optiques de ces monocouches semi-conductrices. Les substrats se sont avérés avoir une influence significative sur les caractéristiques PL du 1L-MoS₂, car des caractérisations et des analyses optiques complètes ont été effectuées à l'aide de divers substrats diélectriques et métalliques.[9], [10] Nous présentons ici un état de l'art sur l'effet du substrat sur l'émission de lumière des 1L-TMDs.

1.6 Monocouche de MoS₂ autoportée (freestanding)

La MoS₂ autoportée consiste d'une couche de MoS₂ entourée de l'air de haut et de bas. Cette configuration est généralement obtenue en préparant un substrat de 300 nm de SiO₂ sur Si où une partie cylindrique du SiO₂ est gravé pour former un trou sur lequel la couche de MoS₂ sera placée. La figure 8 montre une carte d'intensité de la photoluminescence dans la région énergétique de la transition A d'un échantillon avec une bicouche et une monocouche libre de MoS₂. Lorsqu'on passe de la région supportée à la région autoportante, l'intensité de la transition A diminue pour la bicouche, tandis que l'intensité pour la monocouche augmente jusqu'à un ordre de grandeur. Cette augmentation ne peut pas être simplement causée par une augmentation de la section efficace d'absorption optique, car nous observons une légère diminution de l'intensité Raman, qui contient également la section efficace d'absorption optique. Dans cet échantillon particulier, nous avons observé une très faible modulation du signal photoluminescent.

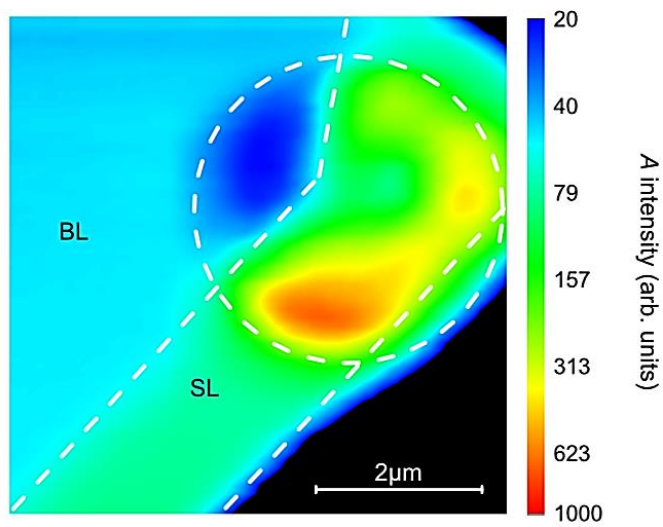


fig 8. (Couleur en ligne) Carte d'intensité de la photoluminescence de la transition A d'un échantillon avec pure MoS₂ monocouche et bicouche. Les lignes en pointillées indiquent la position du trou et la limite entre la monocouche (SL) et la bicouche (BL), comme observé en contraste optique.

La figure 9 montre les spectres de photoluminescence des zones autoportées 9 (a) et supportées 9 (b) ainsi que de la limite entre les zones supportées et autoportées (c). Le maximum de l'émission de photoluminescence montre un décalage vers le bleu de ≈ 65 meV dans la couche unique autoportante par rapport à celle supportée, le pic d'émission devient asymétrique.

À la limite entre les zones supportées et les zones autoportantes, l'émission présente des structures à double pic [voir Fig. 9(c)]. Nous attribuons cela à l'observation simultanée du pic A et du pic A⁻. Le pic A⁻ a été attribué par Mak et al [11] aux trions chargés négativement. Alors que l'intensité d'émission des trions (A⁻) ne dépendait pas de la concentration des porteurs de charge, l'émission d'exciton (A) était fortement réduite pour le MoS₂ dopé de type n [11].

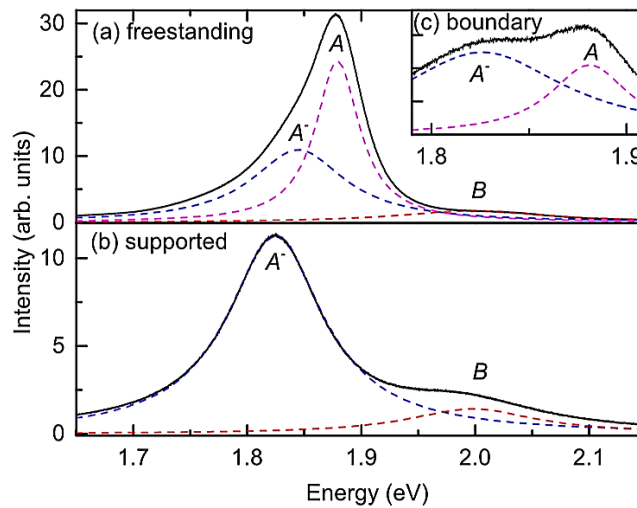


fig 9. (Couleur en ligne) Photoluminescence de MoS₂ monocouche (traits pleins). Les lignes en pointillés indiquent les fonctions appropriées des pics A, B et A⁻. (a) Autoportant et (b) sur substrat Si / SiO₂ et (c) à partir de la région limite entre les zones supportées et autoportées, montrant un chevauchement des deux types de spectres.

Les changements observés dans la photoluminescence de la MoS₂ monocouche autoportée peuvent donc être compris en supposant un dopage de type n du MoS₂ par effet de transfert de charge du substrat. Par conséquent, l'émission de l'exciton (A) est supprimée sur le substrat, la photoluminescence observée de monocouche MoS₂ sur le substrat Si/SiO₂ provient principalement du trion (A⁻).

Dans les zones autoportées, la couche MoS₂ est moins dopée et l'émission de l'exciton devient dominante. Ceci est visible dans l'augmentation de l'intensité et le décalage de bleu observé à la figure 9(a). A partir de la carte de photoluminescence, nous déterminons l'énergie de la transition excitonique A de MoS₂ monocouche autoportant à $1,886 \pm 0,008$ eV. Comme l'excitation est complètement éteinte sur le substrat, le décalage du niveau de Fermi doit être d'au moins ≈ 40 meV [9].

La moitié maximum de la largeur totale du pic A^- n'est pas affectée par le substrat, nous trouvons pour tous les spectres une valeur de ≈ 100 meV. Pour le pic A dans la zone autoportante, nous trouvons une valeur de ≈ 47 meV. La grande majorité des données de photoluminescence rapportées provenant de MoS₂ monocouche supportée se situe dans la gamme d'énergie de (≈ 1.82 eV) [12], [13]. Les résultats indiquent que dans ces cas, le MoS₂ était dopé de type n et la photoluminescence observée provenait du pic A^- , le pic d'exciton A pur n'est observé que dans le MoS₂ monocouche autoporté ou autrement non dopé.

1.7 Monocouche de MoS₂ sur ZnO

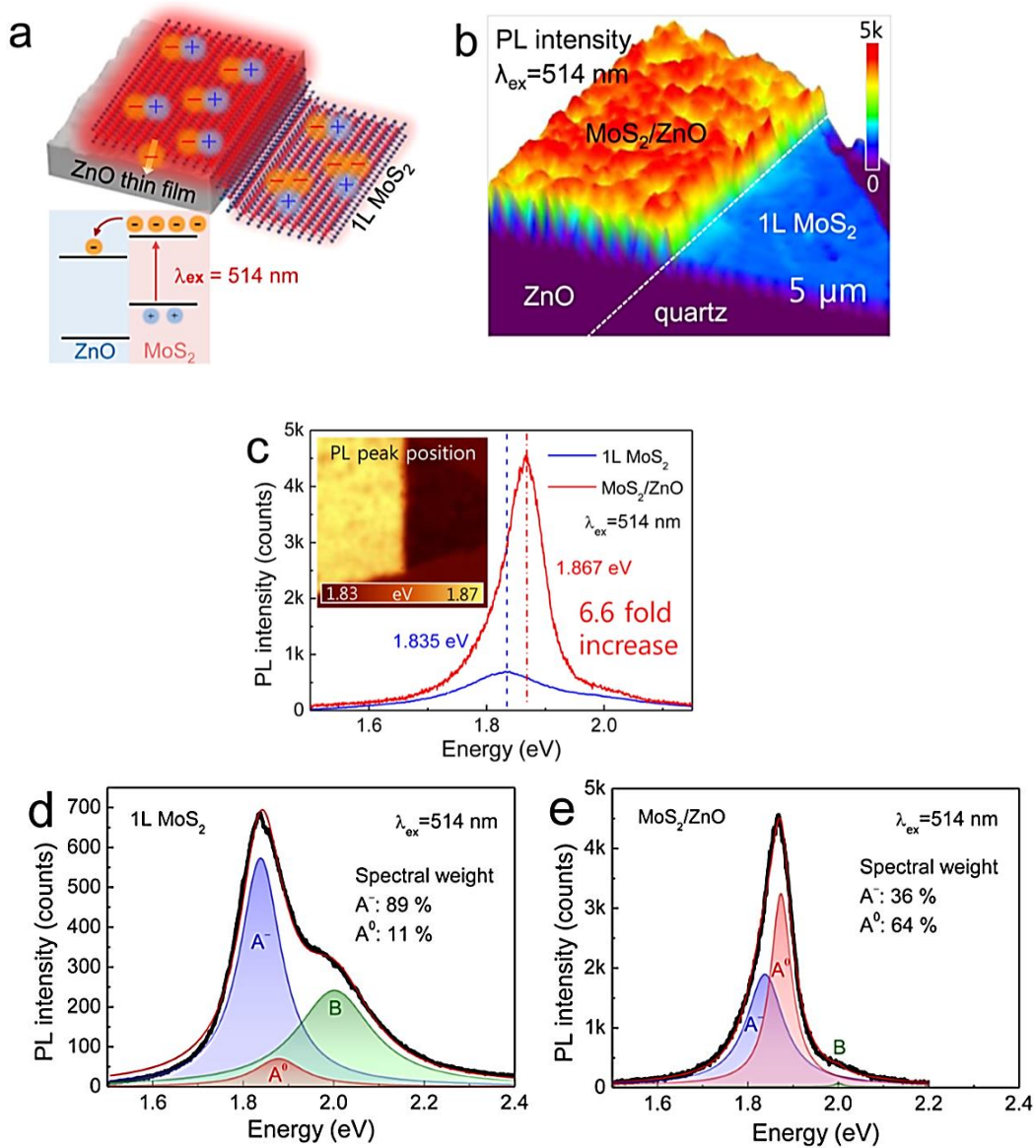


fig 10. a) Schéma de la structure de l'échantillon et de l'alignement de la bande décrivant le transfert d'électrons de 1L-MoS₂ vers le ZnO TF sous excitation laser à une longueur d'onde de 514 nm b) Rendu 3D d'une carte d'intensité PL de 1L-MoS₂ et de 1L-MoS₂ / ZnO HS. (c) spectres PL représentatifs de 1L-MoS₂ et de 1L-MoS₂ / ZnO HS. Les lignes en pointillés bleus et en pointillés rouges indiquent les positions des pics PL du 1L-MoS₂ et du HS 1L-MoS₂/ZnO. L'encart montre une carte de position de pointe PL de 1L-MoS₂ et de 1L-MoS₂ / ZnO HS. (d, e) Spectres PL représentatifs déconvolués de 1L-MoS₂ (e) et de 1L-MoS₂ / ZnO HS.

L'intensité PL intégrée de la région 1L-MoS₂/ZnO HS (hétérostructure) était beaucoup plus forte que celle de la région 1L-MoS₂ pure sous excitation laser à longueur d'onde de 514 nm, comme le montre le rendu 3D de la carte d'intensité PL de la figure 10(b). [14]

La figure 10 (c) présente les spectres PL représentatifs de 1L-MoS₂ et de 1L-MoS₂ / ZnO HS. L'intensité PL de 1L-MoS₂ / ZnO HS était 6,6 fois plus grande que celle de 1L-MoS₂ pure sur un substrat de quartz (fig. 10 (c)). Nous avons vérifié l'effet de l'interférence optique due à la présence de ZnO TF (Thin Film) sur l'intensité de PL en normalisant les spectres de PL par rapport à la configuration 1L-MoS₂ en utilisant le processus analytique développé précédemment. [9]

Les résultats ont montré que l'effet optique géométrique du ZnO TF sur le spectre PL était une réduction d'environ trois fois de l'intensité du PL dans la gamme de longueurs d'onde 600-700 nm par rapport à celle du substrat en quartz nu, indiquant que l'augmentation réelle (c'est-à-dire celle excluant l'effet d'interférence optique) de l'intensité de PL du 1L-MoS₂ en formant une hétérostructure avec le ZnO TF était environ 17 fois.

Il convient également de noter que la position de pointe du a été décalée vers le bleu dans le 1L-MoS₂/ZnO HS, de 32 meV, par rapport à celle de 1L-MoS₂. Comme le montre l'encadré de la figure 10(c), ce décalage vers le bleu a été observé de manière uniforme sur le HS.

les spectres PL représentatifs 1L MoS₂ sont déconvolués en les adaptant avec les pics d'excitation de l'exciton neutre A (A⁰) à 1,875 eV, du trion négatifs A (A⁻) à 1,834 eV et de l'exciton B à 1,996 eV, et avons constaté que lors de la formation du HS, le poids spectral de A⁰ augmentait de 11% à 64%, tandis que celle du trion a diminué de 89% à 36%, comme le montre la figure 10(d), (e). Cette modification spectrale observée dans la HS a été attribuée à la diminution des électrons en excès présents dans 1L-MoS₂ lors de la formation d'une HS avec ZnO TF. Comme décrit schématiquement à la figure 10(a), en raison de la bande de conduction inférieure de 1L-MoS₂ à celle de ZnO, les électrons en excès présents dans le type 1L-MoS₂ de type n intrinsèque peuvent être transférés du MoS₂ à ZnO. [15]

L'augmentation observée de la PL par transfert de charge (électron) de 1L-MoS₂ à ZnO TF nécessite l'objet d'une discussion plus approfondie car, habituellement, lorsque le transfert de charge est actif, les excitons photoexcités ont tendance à être séparées, ce qui entraîne une extinction de la PL, comme ce fut le cas pour 1L-WS₂ préparé sur graphène.

Dans notre HS, le transfert de charge semblait se produire principalement par les électrons en excès dans le 1L-MoS₂ intrinsèquement de type n qui formeraient des trions alors que les excitons neutres ne sont pas séparés. Par conséquent, le transfert de charge dans le HS a très bien ressemblé au processus typique de dopage p par des traitements chimiques convertissant des trions «inefficaces en lumière» en excitons «très efficaces en lumière», entraînant une augmentation de PL.

Conclusion :

La photoluminescence des 1L-TMDs de type (n) a été améliorée en faisant former des hétérostructures avec des films minces en ZnO. L'augmentation des émissions d'exciton et la suppression des émissions de trions provenant des échanges de charges de dopage p par l'intermédiaire des interfaces 1L-TMDs/ZnO TF ont été révélées sans ambiguïté par des mesures de cartographie spectrale PL et Raman à l'échelle nanométrique. Notre approche d'empilage de 1L-TMDs de type n sur des TF ZnO fournit un moyen simple de concevoir les propriétés d'émission spectrale des 1L-TMDs sans utiliser de processus chimiques ou des champs externes. De plus, notre méthode, combinée avec la possibilité de structurer des ZnO TF sur des substrats arbitraires, peut aider à surmonter les inconvénients de faibles rendements quantiques de 1L-TMD et à trouver diverses applications pratiques dans les dispositifs optoélectroniques ou nanophotoniques.

1.8 Monocouche de MoS₂ sur TiO₂ / Métal (Au, Ag, Cu, Al)

Récemment, l'amélioration de l'absorption optique dans les matériaux TMD a été étudiée sous différentes configurations en utilisant l'interférence de Fabry-Pérot par multiréflexion dans des milieux multicouches.

Une interférence Fabry-Pérot peut être observée entre deux interfaces de réflexion parallèles présentant de multiples réflexions internes et peut être étendue à l'effet de résonance optique. La condition de résonance constructive est simplement ajustée en modifiant l'épaisseur de la couche de TiO₂ sans aucune structure ou processus de fabrication compliqué.

Ce concept de base de l'interférence Fabry-Pérot facilite la visualisation macroscopique de matériaux 2D monocouches atomiquement minces, y compris le graphène, sur des substrats diélectriques et permet la caractérisation du nombre de couches. Cependant, aucun effort n'a été fait pour corrélérer ce phénomène avec l'amélioration des performances des dispositifs optiques.

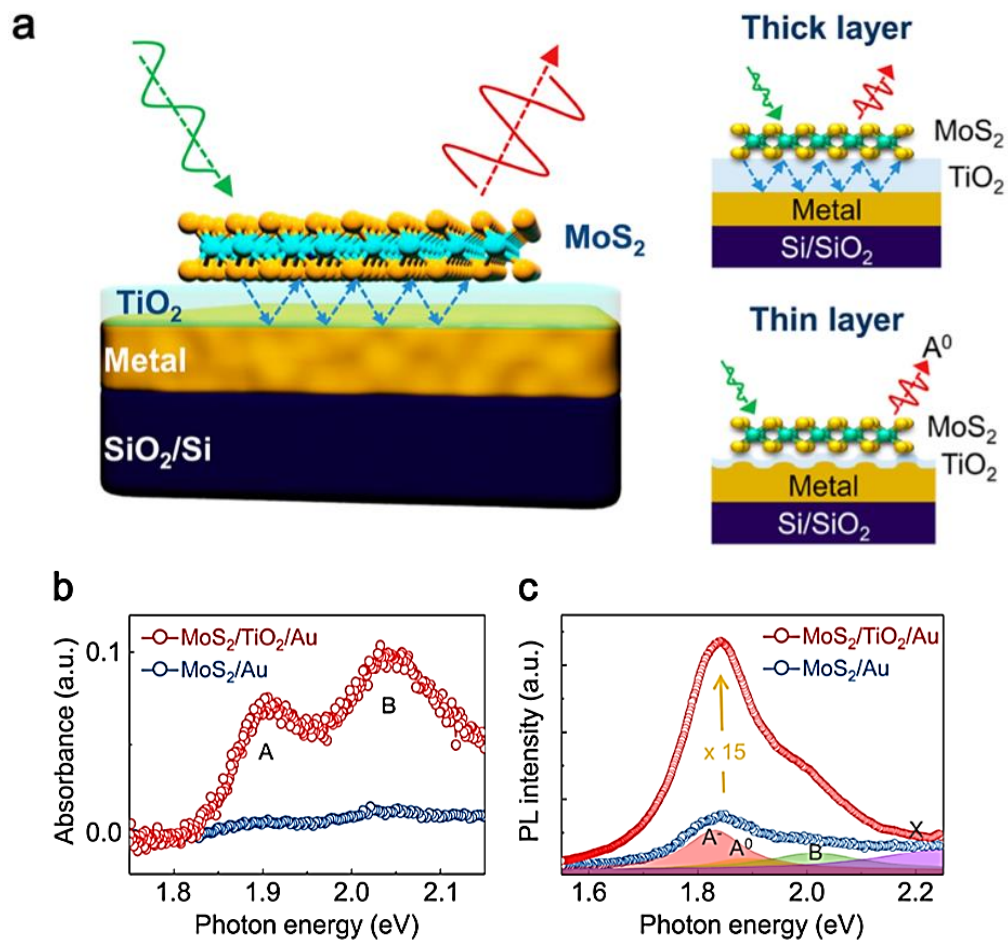


fig 11. (a) Schémas de l'intensité en PL de MoS₂ sur des films métalliques plats et ondulés en fonction de l'épaisseur de l'entretoise, (b) absorbance et (c) spectres PL de différents substrats mesurés à partir de mesures de réflectance avec / sans la couche d'épaisseur.

Résultats :

Les schémas du comportement de couplage optique d'une monocouche MoS₂ produite par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) avec le substrat nanostructuré sont présentés à la figure 10(a). La lumière incidente est partiellement absorbée sur MoS₂ et transmise plus loin dans le substrat métallique. La lumière réfléchie au niveau du substrat métallique est à nouveau partiellement absorbée sur MoS₂ et captée à l'interface MoS₂/ TiO₂. La répétition de l'absorption et de la réflexion connue sous le nom d'interférence Fabry-Pérot augmente l'absorption de la lumière dans MoS₂ pour finalement améliorer le gain optique, en particulier avec une couche épaisse de TiO₂. Pour une couche mince de TiO₂, la rugosité de surface de la couche métallique génère un champ local fort pour améliorer la lumière. Le gain optique

est atteint lorsque la couche d'espacement est suffisamment mince pour que MoS₂ puisse sentir le champ local à courte portée.

La figure 11 (b) montre l'absorbance optique de MoS₂ monocouche placée sur un échantillon de TiO₂/Au. L'absorbance globale a été augmentée avec des pics A et B distincts de près de 1,9 et 2,05 eV, respectivement, ce qui est attribué à l'effet Fabry-Pérot.

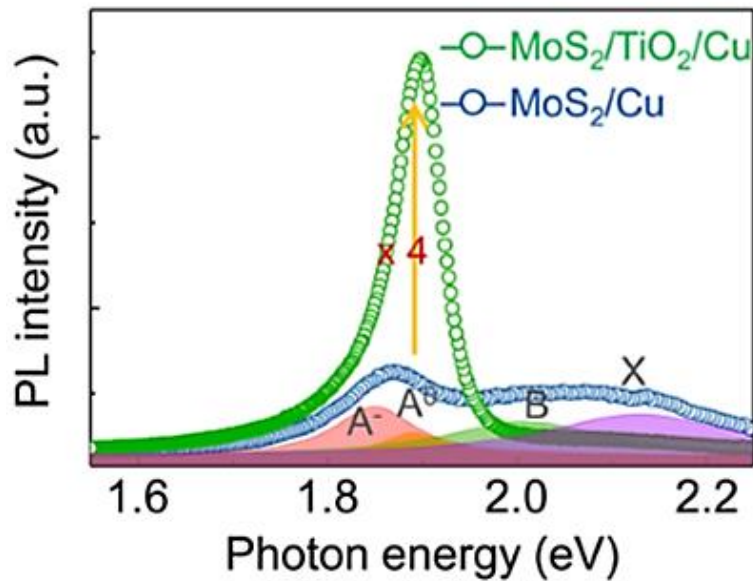


fig 12. Spectre PL de MoS₂ placé sur TiO₂ / Cu avec / sans couche de TiO₂ de 3,5 nm d'épaisseur.

Ceci contraste avec l'absence de l'entretoise TiO₂, où aucun pic clair A et B n'est observé avec une faible absorbance. En raison de l'augmentation de l'absorbance, l'intensité PL du laser d'excitation à 532 nm (3,8 mW, 0,1 s) a été multipliée par 15 fois tout en conservant une forme de pic PL similaire avec le pic à exciton neutre (A⁰) proche de 1.89 eV et le pic à exciton B près de ~2.0 eV en raison de la division de la bande de valence due à la forte interaction spin-orbital et à son pic multi-excitons (~1.85 eV), principalement un trion (e-h paire et un électron, A⁻) qui est commun pour une haute puissance laser. [16] En revanche, la forme du pic PL a été considérablement modifiée lorsqu'une mince couche de TiO₂ (3,5 nm) a été déposée sur le film de Cu. L'intensité du PL a été amplifiée 4 fois avec un espacement, en outre, le pic A⁰ a été augmenté de manière sélective, tandis que les autres pics ont été significativement diminués, comme observé sur la Figure 12.

L'épaisseur de la couche d'oxyde et la dépendance de type métallique des spectres PL sont clairement démontrées à la figure 13. L'intensité maximale de la PL a été clairement observée à une épaisseur d'entretoise d'environ 40 nm, indépendamment du type de métal. L'intensité a été modifiée d'un ordre de grandeur dans la plage d'épaisseur de l'intercalaire de 10 à 90 nm. Ce résultat est fortement corrélé au contraste optique à une épaisseur d'entretoise similaire. Cela indique simplement que l'effet Fabry-Pérot joue un rôle dominant dans l'amélioration de l'intensité du PL. La forme du pic n'a pas été modifiée par la variation de l'épaisseur de l'entretoise. L'intensité PL a atteint un maximum pour le film d'Ag en raison de sa réflectance la plus élevée dans la gamme visible parmi les métaux testés.

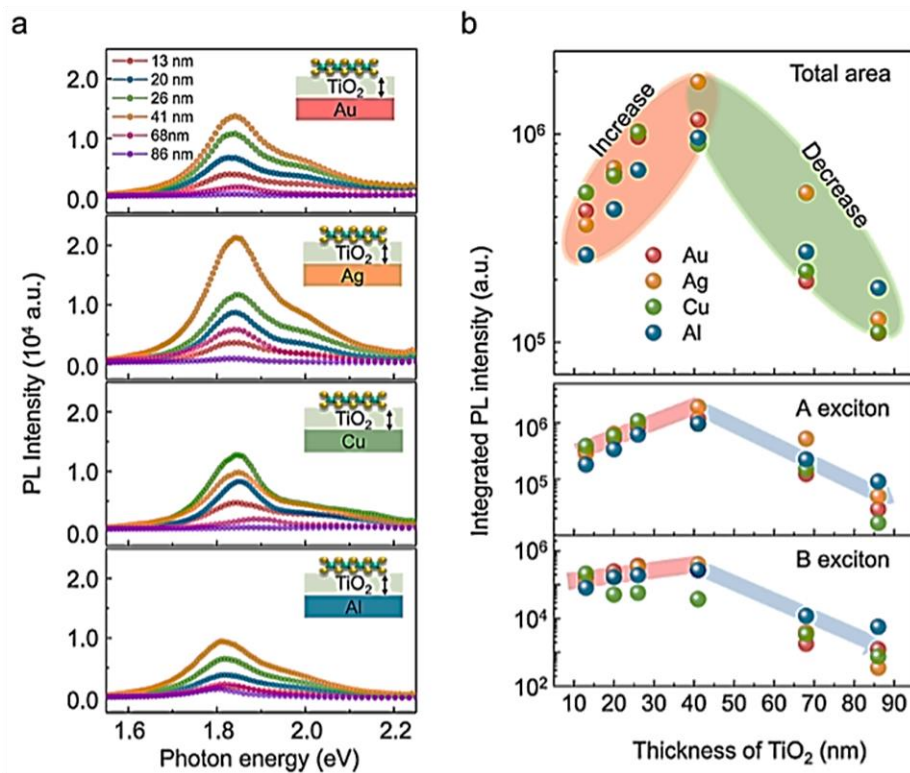


fig 13. (a) Modification de la réponse spectrale MoS₂ PL en fonction de l'épaisseur de TiO₂ de 13 à 86 nm avec un laser d'excitation de 532 nm à 3,8 mW. b) Intensité PL intégrée en fonction de l'épaisseur de TiO₂ pour différents substrats métalliques.

Chapitre 2 : Etude théorique

2.1 L'efficacité quantique

le processus de la photoluminescence présente 3 étapes, d'abord, l'absorption du photon provenant du laser, une fois le matériau est excité, l'électron est émis de E_0 à E_1 à l'intérieur de la couche (émission) et le photon s'échappe dans l'air pour qu'il soit collecter, on parle alors d'extraction du photon de la couche.

L'intensité collectée normalisée par l'intensité du laser peut alors être écrite comme :

$$\begin{aligned}\frac{I_{collec}}{I_{Laser}} &= \frac{I_{abs}}{I_{Laser}} \times \frac{I_{émis}}{I_{abs}} \times \frac{I_{collec}}{I_{émis}} \\ &= \textit{absorbance} \times \textit{efficacité quantique} \times \textit{efficacité d'extraction} \\ &= \alpha \times \phi \times \eta\end{aligned}$$

L'efficacité quantique est une propriété intrinsèque du matériau. Elle représente la puissance d'oscillateur « oscillator strength » qui représente la probabilité d'absorber ou d'émettre une onde électromagnétique à une certaine longueur d'onde.

Le coefficient d'absorption d'un système atomique à deux niveaux peut être écrit :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{Ne^2\gamma}{8m\omega_0\epsilon_0[(\omega_0-\omega)^2+(\gamma/2)^2]} \quad (2.00)$$

Où, nous nous rappelons, ω est la fréquence de la lumière, et ω_0 est la fréquence de résonance naturelle du système atomique.

En examinant l'expression ci-dessus, nous remarquons que l'absorption n'est pas strictement monochromatique (à une seule fréquence). En fait, l'absorption atteint son maximum à ω_0 et décroît rapidement.

La forme décrit par équation (2.00) est connue sous le nom de ligne lorentzienne. Dans le modèle d'électrons classique, le spectre d'absorption est le même que le spectre d'émission spontané.

Donc, si l'on effectue une analyse spectrale du rayonnement émis par des transitions spontanées de $2 \rightarrow 1$, on trouve que le rayonnement n'est pas strictement monochromatique mais occupe une bande passante

de fréquence finie. La fonction de forme normalisée décrivant la répartition spectrale de rayonnement émis d'un système atomique à deux niveaux dans le voisinage de ω_0 peut-être écrit, selon l'équation (2.00)

$$f(\omega) = \frac{\gamma}{[(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2]}$$

La forme ci-dessus est exactement le spectre de Fourier d'un dipôle oscillant amorti. Dans l'électronique optique, la fonction de forme $g(\nu)$ est souvent exprimée en termes de fréquence ν et est normalisée selon

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) d\nu = 1$$

Nous pouvons par conséquent voir $g(\nu) d\nu$ comme la probabilité a priori qu'une émission spontanée donnée du niveau 2 au niveau 1 aboutisse à un photon dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$.

Du point de vue expérimental, on peut obtenir $g(\nu)$ en analysant le rayonnement du spectre émis par le système atomique, ou en effectuant une mesure de transmission d'un faisceau de lumière à travers un échantillon contenant le système atomique en fonction de la fréquence. Le fait que l'émission et l'absorption soient décrites par la même fonction de forme $g(\nu)$ peut être vérifié expérimentalement et considéré comme fondamentale en mécanique quantique.

Bien sûr, les transitions réelles impliquent toujours un certain élargissement des lignes. En tout cas, il doit y avoir un élargissement de la durée de vie puisque l'absorption du rayonnement produit toujours un état excité avec une durée de vie finie. Rappelons que le principe d'incertitude spécifie qu'il existe une relation entre la durée de vie et la largeur d'énergie de l'état. Habituellement, nous décrivons la décomposition cinétique d'un état excité à l'aide d'une fonction exponentielle. Cela relève directement de la cinétique de premier ordre. En regardant vers l'avenir, cela signifie que si nous définissons le taux de disparition de l'état excité E comme suit

$$\frac{\partial[E]}{\partial t} = -\frac{[E]}{T_1}$$

Ensuite, nous pouvons résoudre cette équation pour trouver $E(t) = E_0 e^{-t/T_1}$ où T_1 est la durée de vie de l'état excité et E_0 est la concentration initiale de l'état excité.

Le principe d'incertitude stipule que la largeur d'énergie conjuguée peut être obtenue à partir de la transformée de Fourier de la fonction de durée de vie.

$$L(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-t/T_1} e^{-i\omega t} dt$$

Cette transformée de Fourier est facilement résolue puisque l'intégrale n'est qu'une intégrale exponentielle. La solution pour cette intégrale est

$$L(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - i\omega}$$

Ce qui est complexe. Nous pouvons calculer les parties réelles et imaginaires en multipliant le numérateur et le dénominateur par $1/T_1 + i\omega$. Cela donne

$$L(\omega) = \frac{1/T_1}{(1/T_1)^2 + \omega^2} + \frac{i\omega}{(1/T_1)^2 + \omega^2}$$

La partie réelle de cette intégrale est une fonction de forme de ligne lorentzienne.

$$\Lambda(\omega) = \frac{1/T_1}{\pi((1/T_1)^2 + \omega^2)}$$

C'est la forme de ligne qui sera observée pour les transitions qui possèdent d'élargissement homogène. Exemples : spectres RMN. La fonction de Lorentz est normalisée (c'est-à-dire la partie réelle de la fonction $L(\omega)$ ci-dessus).

On peut définir la largeur d'énergie G comme étant $1/T_1$, ce qui correspond à une largeur de trait lorentzienne. En utilisant cette définition et en généralisant la fonction pour qu'elle puisse être utilisée pour décrire la fonction de forme de ligne centrée sur toute fréquence arbitraire ω_0 , nous avons

$$\Lambda(\omega) = \frac{1/T_1}{\pi(\Gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2)}$$

Notez qu'il s'agit d'une fonction normalisée de sorte que l'intégrale de $-\infty$ à ∞ est égale à 1 comme illustre la figure 14.

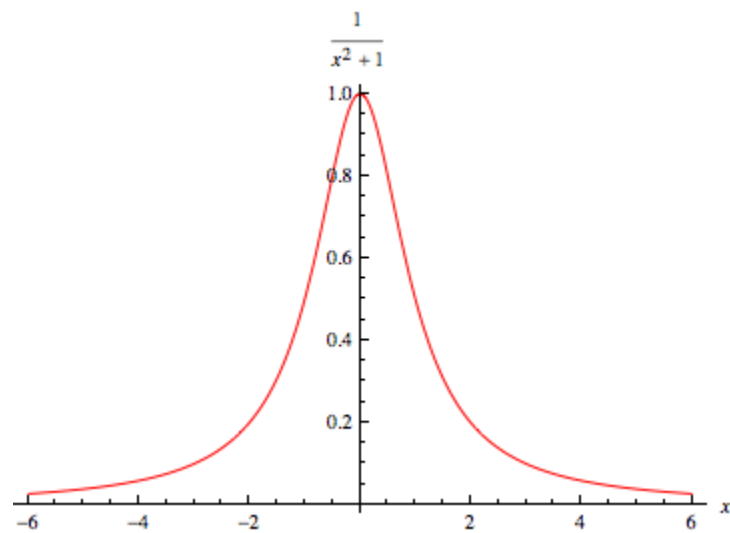


fig 14. Fonction de Lorentz $L(\omega)$ normalisée dont l'intégrale est égale à 1.

2.2 Matrice de transfert

La modélisation théorique d'une structure optique est une question essentielle pour étudier et optimiser les paramètres de la structure avant toute recherche expérimentale. Dans ce chapitre, nous rapportons le modèle théorique utilisé pour simuler la photoluminescence de différents matériaux minces (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 et WSe_2) déposés sur ZnO , SiO_2 , Si et des supports métaux comme le cuivre Cu et l'or Au .

Méthode de la matrice de transfert

La méthode de la matrice de transfert est une méthode largement utilisée en optique pour analyser la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu en couches isotrope. La méthode est une approche simple et systématique pour déterminer les amplitudes des champs électriques et magnétiques à travers un média comportant un grand nombre de couches.

Interface entre 2 médias

Pour expliquer la méthode, considérons d'abord l'interface entre 2 milieux diélectriques semi-infinis 1 (n_1) et 2 (n_2), comme illustre la figure 15. En raison de la symétrie de translation sur l'axe des x , l'amplitude du vecteur de champ électrique à l'intérieur des supports 1 et 2 prend la forme $E_l = E_l(z) \cdot \exp[i(k_x x - \omega t)]$, avec ($l = 1, 2$)

$$(2.1)$$

Où k_x est la composante x du vecteur d'onde et ω la fréquence angulaire.

On note que k_x et ω sont invariables dans les média 1 et 2

Ici, $E_l(z)$ est la somme d'une onde se déplaçant vers la droite ($+z$, désignée par l'indice \uparrow) et d'une onde se déplaçant vers la gauche ($-z$, désignée par l'indice \downarrow) généralement écrite comme suit:

$$E_l(z) = E_{l\uparrow} \cdot \exp(ik_{z,l}z) + E_{l\downarrow} \cdot \exp(-ik_{z,l}z) \quad (2.2)$$

Où $k_{z,l}$ est la composante z du vecteur d'onde et $E_{l\uparrow}$ et $E_{l\downarrow}$ sont l'amplitude des ondes se déplaçant vers la droite et vers la gauche dans chaque milieu respectivement.

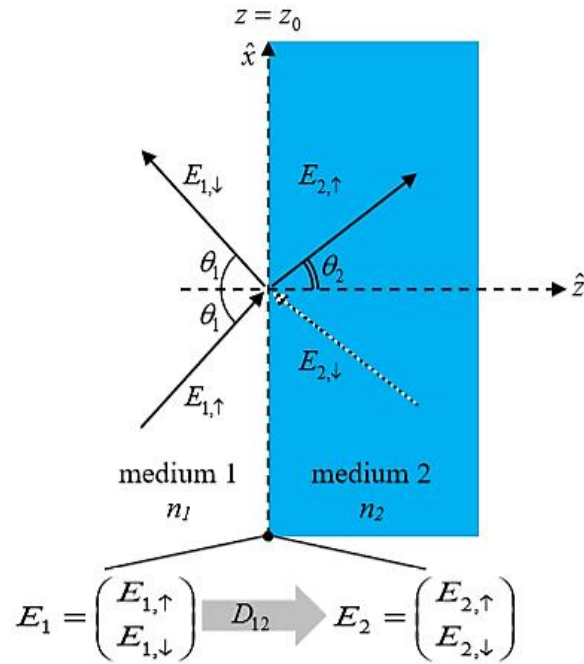


fig 15. L'interface entre 2 médias semi-infinis. [18]

À l'interface entre 1 et 2, les conditions aux limites imposent des relations de continuité entre les composantes tangentielles des vecteurs de champ électrique (E) et magnétique (H) de part et d'autre de l'interface.[17] Ces conditions aux limites sont écrites comme :

$$E_{1t}(z_0^-) = E_{2t}(z_0^+) \quad H_{1t}(z_0^-) = H_{2t}(z_0^+) \quad (2.3)$$

Où l'indice t désigne la composante tangentielle du vecteur de champ.

Dans les milieux homogènes et isotropes, les vecteurs de champ peuvent être résolus indépendamment en composantes parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence (dans notre cas, le plan xz). La considération générale consiste à décomposer le problème en ondes transversales électriques (TE) et transversales magnétiques (TM). L'onde TE, ou onde s , consiste en un vecteur de champ électrique (E) perpendiculaire au plan d'incidence, tandis que le vecteur de champ magnétique (H) est parallèle au plan d'incidence. D'autre part, l'onde TM, ou onde p , consiste en un vecteur de champ magnétique (H) perpendiculaire au plan d'incidence, tandis que le vecteur de champ électrique (E) est parallèle au plan d'incidence. Ainsi, les considérations de vecteur de champ pour les ondes TE et TM dans l'équation (2.3) conduisent à

$$\begin{array}{ll}
\text{(TE)} & \text{(TM)} \\
E_1(z_0^-) = E_2(z_0^+) & E_{1x}(z_0^-) = E_{2x}(z_0^+) \\
\end{array} \tag{2.4}$$

$$\begin{array}{ll}
H_{1x}(z_0^-) = H_{2x}(z_0^+) & H_1(z_0^-) = H_2(z_0^+) \\
\end{array}$$

Où l'indice x désigne la composante x du vecteur de champ.

Le vecteur de champ magnétique (H) peut être associé au vecteur de champ électrique (E) d'une telle façon

$$H = \frac{i}{\omega\mu} \nabla \times E \tag{2.5}$$

Où μ est la perméabilité.

On applique l'Eq 2.1 et l'Eq 2.5 à l'Eq 2.4 dans les équations linéaires suivantes pour trouver :

$$\begin{array}{ll}
\text{(TE)} & \text{(TM)} \\
E_{1\uparrow} + E_{1\downarrow} = E_{2\uparrow} + E_{2\downarrow} & k_{z,1}/k_1 (E_{1\uparrow} + E_{1\downarrow}) = (E_{2\uparrow} + E_{2\downarrow}) k_{z,2}/k_2 \\
\end{array} \tag{2.6}$$

$$\begin{array}{ll}
k_{z,1}(E_{1\uparrow} - E_{1\downarrow}) = (E_{2\uparrow} - E_{2\downarrow})k_{z,2} & k_2(E_{2\uparrow} - E_{2\downarrow}) = (E_{2\uparrow} - E_{2\downarrow})k_2 \\
\end{array}$$

L'Éq (2.6) peut éventuellement être exprimé sous forme de matrice, telle que

$$\text{(TE)} \quad D_1 \begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = D_2 \begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ E_{2\downarrow} \end{pmatrix} \text{ avec } D_l = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ k_{z,l} & -k_{z,l} \end{bmatrix} \tag{2.7}$$

$$\text{(TM)} \quad D_1 \begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = D_2 \begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ E_{2\downarrow} \end{pmatrix} \text{ avec } D_l = \begin{bmatrix} k_{z,l}/k_l & k_{z,l}/k_l \\ k_l & -k_l \end{bmatrix} \tag{2.8}$$

La matrice 2 x 2 définie comme $D_{12} = D_1^{-1}D_2$ est généralement appelée «matrice de transmission» et relie les amplitudes des champs électriques des deux côtés de l'interface. La matrice de transmission aux interfaces 1 et 2 pour les 2 cas TE et TM est donnée par

$$\text{(TE)} \quad D_{12} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ k_{z,1} & -k_{z,1} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ k_{z,2} & -k_{z,2} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{k_{z,2}}{k_{z,1}}\right) & \left(1 - \frac{k_{z,2}}{k_{z,1}}\right) \\ \left(1 - \frac{k_{z,2}}{k_{z,1}}\right) & \left(1 + \frac{k_{z,2}}{k_{z,1}}\right) \end{bmatrix} \tag{2.9}$$

$$(TM) D_{12} = \begin{bmatrix} k_{z,1}/k_1 & k_{z,1}/k_1 \\ k_1 & -k_1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} k_{z,2}/k_2 & k_{z,2}/k_2 \\ k_2 & -k_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{n_2^2 k_{z,1}}{n_1^2 k_{z,2}}\right) & \left(1 - \frac{n_2^2 k_{z,1}}{n_1^2 k_{z,2}}\right) \\ \left(1 - \frac{n_2^2 k_{z,1}}{n_1^2 k_{z,2}}\right) & \left(1 + \frac{n_2^2 k_{z,1}}{n_1^2 k_{z,2}}\right) \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Rappelant que les coefficients de Fresnel pour TE et TM sont exprimés en

$$(TE) \quad r_{12} = \frac{k_{z,1} - k_{z,2}}{k_{z,1} + k_{z,2}} \quad \text{et} \quad t_{12} = \frac{2k_{z,1}}{k_{z,1} + k_{z,2}} \quad (2.11)$$

$$(TM) \quad r_{12} = \frac{n_2^2 k_{z,1} - n_1^2 k_{z,2}}{n_1^2 k_{z,2} + n_2^2 k_{z,1}} \quad \text{et} \quad t_{12} = \frac{2n_1 n_2 k_{z,1}}{n_1^2 k_{z,2} + n_2^2 k_{z,1}} \quad (2.12)$$

Les équations (2.9) et (2.10) peuvent être simplement écrites sous une forme assemblée

$$D_{12} = \frac{1}{t_{12}} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Les expressions r_{12} et t_{12} correspondant aux ondes TE ou TM. On dit que r_{12} est le coefficient d'amplitude de réflexion et t_{12} est le coefficient d'amplitude de transmission.

Puisque le milieu 2 est semi-infini, le champ électrique E_2 n'a donc pas de composante de propagation à gauche (c'est-à-dire $E_{2\downarrow} = 0$). Dans le cas de la figure 15, la matrice de transfert (M_T) est simplement la matrice de transmission (D_{12}). Les amplitudes du champ électrique incident ($E_{1\uparrow}$), réfléchi ($E_{1\downarrow}$) et transmis ($E_{2\downarrow}$) sont liées d'une manière suivante

$$\begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = D_1^{-1} D_2 \begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{12}} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{12}} \begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ r_{12} E_{2\uparrow} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Ce qui ramène aux coefficients de Fresnel

$$r = \frac{E_{1\downarrow}}{E_{1\uparrow}} = r_{12} \quad \text{et} \quad t = \frac{E_{2\uparrow}}{E_{1\uparrow}} = t_{12} \quad (2.15)$$

Cas d'un film mince

Considérons maintenant le cas d'un film mince (support 2) pris en sandwich entre 2 milieux semi-infinis (1 et 3), comme le montre la figure 16. Par analogie avec le cas précédent, les champs électriques situés de part et d'autre des interfaces entre les supports 1 et 2 ; 2 et 3 sont écrits de la manière suivante:

$$\begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = D_1^{-1} D_2 \begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ E_{2\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

$$\begin{pmatrix} E'_{2\uparrow} \\ E'_{2\downarrow} \end{pmatrix} = D_2^{-1} D_3 \begin{pmatrix} E_{3\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

$$\text{Et} \begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ E_{2\downarrow} \end{pmatrix} = P_2 \begin{pmatrix} E'_{2\uparrow} \\ E'_{2\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

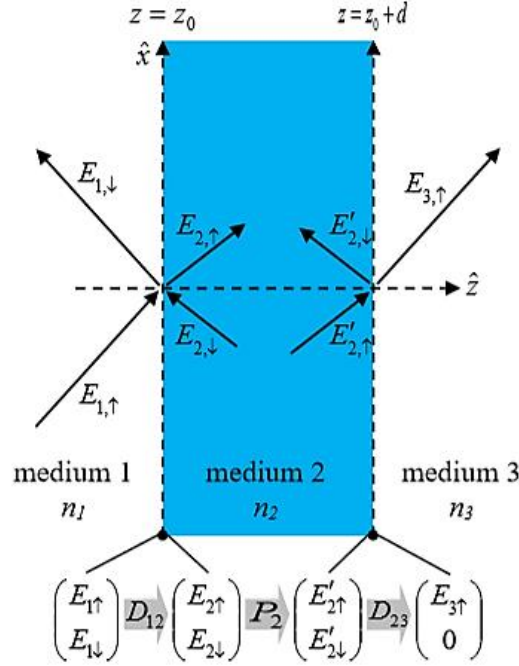


fig 16. Une couche mince en sandwich (milieu 2) entre 2 milieux semi-infinis (1 et 3).

E'_2 est l'amplitude du vecteur de champ électrique à $z = z_0 + d$, E'_2 est donc liée à E_2 à travers l'Eq (2.2), telle que:

$$\begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ E_{2\downarrow} \end{pmatrix} = E_2(z_0) = E_{2\uparrow} \cdot \exp(ik_{z,2}z_0) + E_{2\downarrow} \cdot \exp(-ik_{z,2}z_0) \quad (2.19)$$

$$\begin{pmatrix} E'_{2\uparrow} \\ E'_{2\downarrow} \end{pmatrix} = E_2(z_0 + d) = E_{2\uparrow} \cdot \exp[ik_{z,2}(z_0 + d)] + E_{2\downarrow} \cdot \exp[-ik_{z,2}(z_0 + d)] \quad (2.20)$$

Et ainsi,

$$\begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ E_{2\downarrow} \end{pmatrix} = P_2 \begin{pmatrix} E'_{2\uparrow} \\ E'_{2\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(-i\phi_2) & 0 \\ 0 & \exp(i\phi_2) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E'_{2\uparrow} \\ E'_{2\downarrow} \end{pmatrix}, \text{ avec } \phi_2 = k_{z,2}d \quad (2.21)$$

La liaison des équations 2.16, 2.17 et 2.18 conduit à la relation suivante

$$\begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1} D_3 \begin{pmatrix} E_{3\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} = M_T \begin{pmatrix} E_{3\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

$D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1} D_3$ est la matrice de transfert (M_T) pour le cas de la figure 16

Vérification

L'Eq (2.22) est exprimé par

$$\begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{12}} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \exp(-i\phi_2) & 0 \\ 0 & \exp(i\phi_2) \end{bmatrix} \frac{1}{t_{23}} \begin{bmatrix} 1 & r_{23} \\ r_{23} & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_{3\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Et prend la forme finale de

$$\begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{12}t_{23}} \begin{pmatrix} [\exp(-i\phi_2) + r_{12}r_{23}\exp(i\phi_2)]E_{3\uparrow} \\ [r_{12}\exp(-i\phi_2) + r_{23}\exp(i\phi_2)]E_{3\uparrow} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Ainsi l'Eq (2.24) aboutit à

$$r = \frac{E_{1\downarrow}}{E_{1\uparrow}} = \frac{r_{12} + r_{23}\exp(2i\phi_2)}{1 + r_{12}r_{23}\exp(2i\phi_2)} \quad \text{et} \quad t = \frac{E_{3\uparrow}}{E_{1\uparrow}} = \frac{t_{12}t_{23}\exp(i\phi_2)}{1 + r_{12}r_{23}\exp(2i\phi_2)} \quad (2.25)$$

Généralisation

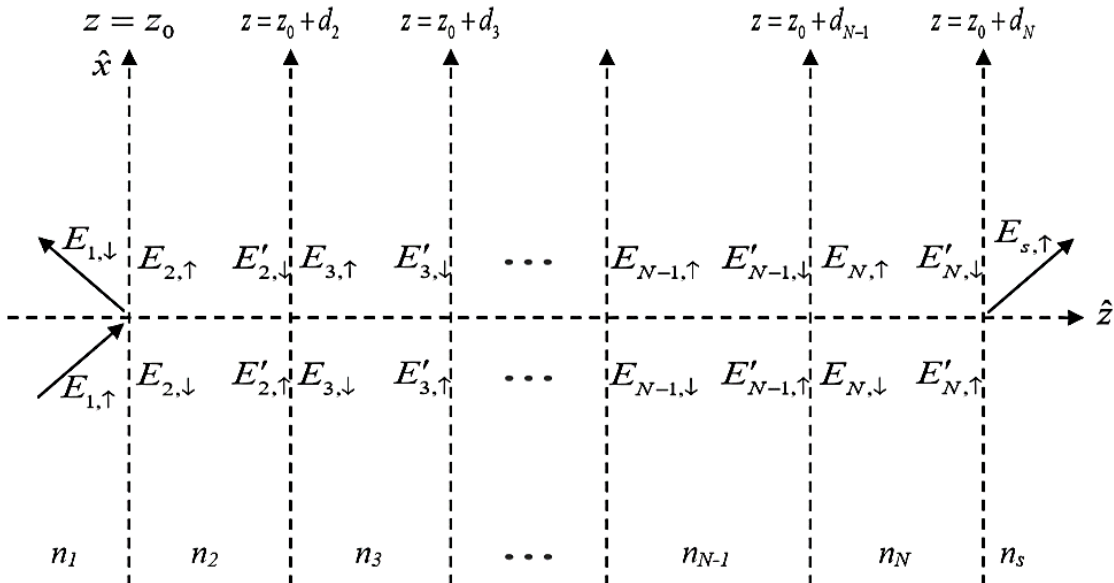


fig 17. Schéma d'un support multicouche.

Dans le cas général d'un support en N-1 couches, comme illustre la figure 17, la matrice de transfert reliant E_1 à E_s peut-être écrite comme suivante

$$\begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = M_T \begin{pmatrix} E_{s\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} = D_{12}P_2D_{23} \dots D_{N-1N}P_ND_{Ns} \begin{pmatrix} E_{s\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix}$$

2.3 Méthode des termes sources

Introduction

La modification de l'émission spontanée due à l'environnement optique présente un intérêt dans le domaine des microcavités planaires, où elle permet d'améliorer de nombreuses performances de l'appareil telles que l'efficacité d'extraction, la brillance, et la directivité [18]. Pour chaque application les divers indices et épaisseurs de matériaux, ainsi que les particularités de source imposées par la technologie, doivent être pris en compte. Dans ce contexte, les techniques de matrice de transfert sont des outils largement utilisés pour calculer l'optique de systèmes en couches, en ce qui concerne les ondes planes émettant de l'extérieur.

Cependant, l'émission dipolaire nécessite un traitement quelque peu différent en raison du couplage possible du champ proche dipolaire aux modes électromagnétiques avec des vecteurs d'onde arbitrairement grands. L'utilisation du vecteur Hertz domine dans la littérature initiale, avec la commodité de ne pas séparer explicitement les polarisations s (TE) et p (TM). Les formulations les plus pratiques à cet égard sont celles de Lukosz et de ses collègues [19] sur lesquels nous basons notre travail. Le travail de Chew et ses références, couvrent un large spectre et donnent une base solide aux termes sources, mais les champs ne sont explicitement montrés qu'à travers des intégrales dites de Sommerfeld.

Le but de cet article est double. Premièrement, comme indiqué à la section 2, nous souhaitons unifier, dans un cadre unique, les méthodes d'émission dipolaire et de matrice de transfert standard en ajoutant des termes source explicites. Nous montrons que l'utilisation de tels termes sources fournit une prescription simple et pratique pour calculer les caractéristiques d'émission d'un dipôle intégré dans un support stratifié planaire arbitraire, en tenant compte des nombreuses complications pouvant survenir, telles que les ondes évanescentes, l'absorption, la réflexion interne, etc. On suppose que la constante diélectrique est locale, une approximation satisfaisante sauf dans les limites moléculaires des couches métalliques. La section 3 décrit brièvement certaines généralisations. Le deuxième objectif, souligné à la section 4, est de montrer l'applicabilité de notre méthode aux systèmes où certaines catégories de modes

peuvent être inhibées et d'autres améliorées, ce qui entraîne une redistribution de la puissance émise. Des exemples de base sont (1) le couplage à des ondes évanescentes près d'une surface et (2) l'extraction de la lumière à partir d'une simple dalle diélectrique. Les exemples d'intérêt pour la physique et les applications consistent en (micro) cavités comprenant une structure périodique: un miroir de Bragg ou un cristal à bande interdite photonique unidimensionnelle. Nous discutons dans des exemples choisis du partage de la puissance dans de tels systèmes entre les modes guidé, les modes sortant et les modes dits à fuite.

Émission de dipôles électriques dans une multicouche

Nous souhaitons introduire dans un formalisme matriciel à onde plane pour un système source multicouche des termes sources qui représentent le rayonnement dipolaire. Ce dernier, étant une onde sphérique, a des vecteurs d'onde k_{\parallel} arbitrairement grands dans son spectre de Fourier. Ainsi, en laissant les ondes planes appropriées avec ces vecteurs d'ondes se propager à travers la structure multicouche, on peut obtenir les diagrammes de rayonnement extérieurs. Les termes sources sont introduits sous forme de discontinuité additive des champs (scalaires) choisis pour représenter les ondes électromagnétiques dans une polarisation TE ou TM donnée à travers la couche dipolaire, selon la forme générale $(E^{>}) - (E^{<}) = (\text{termes sources})$ (2.27) où $>$ et $<$ désignent les côtés $+z$ et $-z$ de la couche dipolaire (z est l'axe commun de la couche) et que tous les parenthèses contiennent une représentation adéquate (2×1) des ondes d'un k_{\parallel} donné et de la polarisation. Ici, nous allons principalement utiliser les champs électriques d'ondes se propageant le long de $+z$ et $-z$, d'où les symboles $E^{>}$ et $E^{<}$. Dans la base des ondes planes, les champs dépendent des indices de couche n_j uniquement par le biais de leur composante complexe de vecteur d'onde z , $k_{z,j}$ qui obéit à l'équation d'onde

$$k_{z,j}^2 + k_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} n_j^2 \quad (2.28)$$

Les quantités sont liées aux variables réduites suivantes :

$$\gamma_j^2 + n_{eff}^2 = n_j^2 \quad (2.29)$$

Dont l'indice effectif n_{eff} est le plus familier. Cependant, nous exprimerons nos résultats directement en termes de vecteurs d'onde. Pour les ondes planes, $k_{z,j}$ est réel [$k_{z,j} = \omega n_j (\cos \theta_j)/c$, avec des angles θ_j pris entre le vecteur d'onde et l'axe z] et devient purement imaginaire pour les ondes évanescentes dans un diélectrique sans perte. Le signe racine dans Eq. (2.28) est choisi pour donner une partie réelle et

imaginaire positive (ou zéro) pour la direction + z pour un milieu sans perte ou absorbant. L'utilisation de $k_{z,j}$ est donc pratique pour traiter les ondes planes et évanescentes sur le même pied, et $k_{||}$ est conservé dans toutes les interfaces. Les ondes planes et évanescentes sont soumises à des réflexions, des transmissions, etc., qui peuvent être calculées, sans approximations, si les coefficients de Fresnel sont pris en fonction du constant diélectrique ϵ et k_z plutôt que les angles habituels.

C'est pourquoi notre première étape consiste à rappeler brièvement le diagramme de rayonnement des dipôles électriques dans un milieu non borné afin de déduire les termes sources d'un champ électrique basé sur k_z et ϵ plutôt que sur les angles. Pour les dipôles électriques, nous connaissons les diagrammes de rayonnement dans les trois configurations de base d'intérêt représentées sur les figures 18(a)-18(c). Dans la figure 18(a), le cas le plus simple, le dipôle vertical, désigné par (v), ne rayonne que des ondes p (TM) avec une configuration normative (puissance par unité d'angle solide)

$$\left(\frac{dp}{d\Omega}\right)^v = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta_1$$

Où θ_1 est l'angle de rayonnement hors norme et la puissance totale par 4π sr est unitaire. L'indice 1 se réfère au milieu de l'émetteur et $k_1 = n_1 \omega/c$. Pour le dipôle horizontal, noté (h), on se réfère à une source à azimuth aléatoire. Avec cette disposition, nous nous basons néanmoins sur les deux cas illustrés dans les figures 18(b) et 18(c) pour les polarisations, s (TE) et p (TM). La normalisation de la puissance rayonnée totale (s + p) par (h) dipôle donne

$$\left(\frac{dp}{d\Omega}\right)^{(h),s} = \frac{3}{16\pi}, \left(\frac{dp}{d\Omega}\right)^{(h),p} = \frac{3}{16\pi} \cos^2 \theta_1$$

Pour simuler la photoluminescence de films minces, nous utilisons la méthode des termes sources[20]. La méthode ST présente l'avantage d'être simple car elle est exempte de fonctions et d'intégrales mathématiques complexes, telles que la fonction Green et les intégrales de Sommerfeld, qui sont généralement utilisées dans d'autres méthodes. Ainsi, la méthode "unifie, dans un cadre unique, les méthodes d'émission dipolaire et de matrice de transfert standard en ajoutant des termes source explicites".

La méthode ST est basée sur une approche classique dans laquelle un émetteur est modélisé par 3 dipôles électriques le long des directions x, y et z, comme représenté à la figure 18. [20]

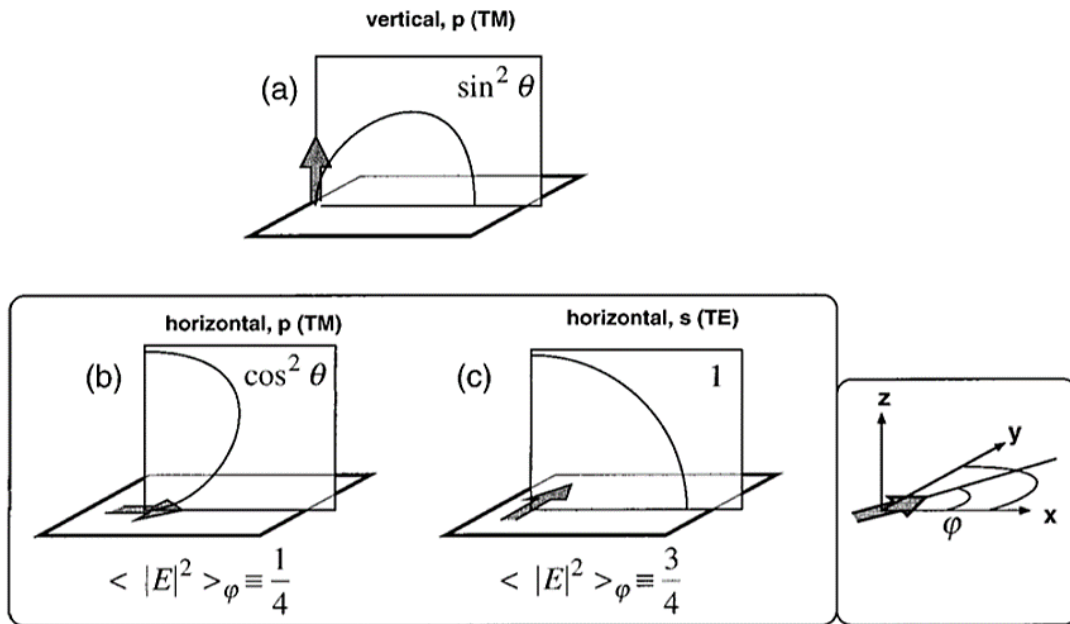


fig 18. Diagramme d'émission de (a) un dipôle vertical en mode p (TM), (b) un dipôle horizontal en mode p (TM) et (c) un dipôle horizontal en mode s (TE). L'encart de droite trace l'azimut moyen des dipôles horizontaux. [21]

Les termes source, notés par A , sont ensuite définis par le motif de rayonnement normalisé (puissance par unité d'angle solide) et la polarisation de chaque dipôle électrique, tel que donné dans le tableau 1. [20]

| Dipole | Modes | |
|------------|--|--|
| | TE | TM |
| Horizontal | $A_{\downarrow,\uparrow} = \pm \sqrt{\frac{3}{16\pi}}$ | $A_{\downarrow,\uparrow} = \pm \sqrt{\frac{3}{16\pi} \frac{k_{z,l}}{k_l}}$ |
| Vertical | $A_{\downarrow,\uparrow} = 0$ | $A_{\downarrow,\uparrow} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi} \frac{k_x}{k_l}}$ |

Tableau 1. Termes sources pour des dipôles horizontaux et verticaux.

L'indice (l) fait référence au milieu d'émetteur, tandis que \uparrow et \downarrow à nouveau désignent le sens de déplacement droit (+Z) et le sens de propagation gauche (-Z), respectivement.

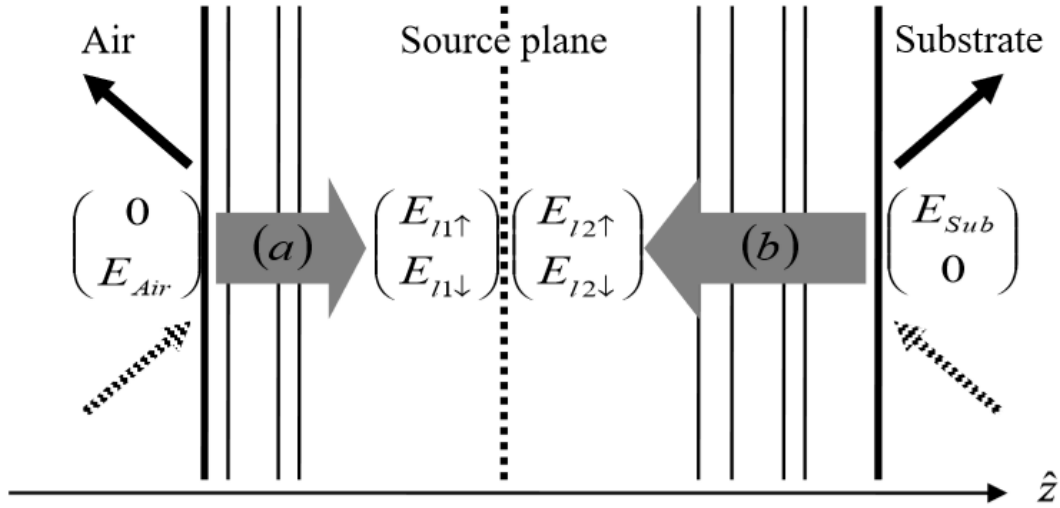


fig 19. Modèle d'un support en couches avec une source plane à l'intérieur.

Pour les dipôles électriques répartis sur un plan source à l'intérieur d'un milieu multicouche, comme le montre la figure 19, les amplitudes des champs sortants (E_{Air} et E_{Sub}) sont déterminés en résolvant le système d'équation suivant

$$\begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ E_{2\downarrow} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{\uparrow} \\ A_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ E_{Air} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{1\uparrow} \\ E_{1\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

$$\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_{Sub} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{2\uparrow} \\ E_{2\downarrow} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Où E_{l1} et E_{l2} sont les amplitudes du champ électrique du côté droit et du côté gauche du plan source dans le milieu émetteur l , tandis que E_{Air} et E_{Sub} sont les amplitudes du champ électrique rayonné dans l'air et dans le substrat, respectivement (a) et (b) sont des matrices de transfert 2×2 illustrant la propagation de l'air et du substrat vers le plan source, respectivement (comme le montre la figure 19).

Eq (2.30) exprime une discontinuité de champ électrique au plan source induite par l'existence des dipôles électriques (C.A.D charge électrique). D'autre part, Eq (3.31) et Eq (3.32) décrivent la relation entre les champs rayonnés de l'extérieur et les champs émis de l'intérieur.

La puissance extraite dans les médias extérieurs ($P_{extrait}$) est obtenue par :

$$P_{\text{extrait}} = 2\pi \int_0^{\pi/2} \Pi_{\text{out}}(\theta) \sin \theta d\theta \quad (2.33)$$

$\Pi_{\text{out}}(\theta)$ est la puissance extérieure normalisée par unité d'angle solide et par unité d'émetteur donnée

$$\text{par : } \Pi_{\text{out}}(\theta) = |E_{\text{out}}|^2 \frac{n_{\text{out}} k_{z,\text{out}}^2}{n_l k_{z,l}^2} \quad (2.34)$$

Où $k_{z,l}$ et $k_{z,\text{out}}$ représentent respectivement la composante z du vecteur d'ondes dans le milieu émetteur et le milieu extérieur (air ou substrat). n_l et n_{out} sont respectivement l'indice de réfraction de l'émetteur et du milieu extérieur. E_{out} est l'amplitude du champ électrique dans le milieu extérieur, c'est-à-dire E_{Air} pour l'air et E_{Sub} pour la sous-source.

De plus, la méthode ST peut être généralisée aux émetteurs de volume fini. La procédure consiste à diviser le volume en sous-sources discrètes et incohérentes (en divisant différentes couches de dipôles). Ainsi, la puissance totale émise du volume de l'émetteur est obtenue en faisant la somme de la puissance émise de chaque sous-source.

Chapitre 3 : Conclusion et perspective

3.1 L'efficacité d'extraction

L'efficacité d'extraction η est déterminée en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde (en nm), la longueur d'onde (en nm) et l'échelle en couleur (bleu pour la min et jaune pour le max).

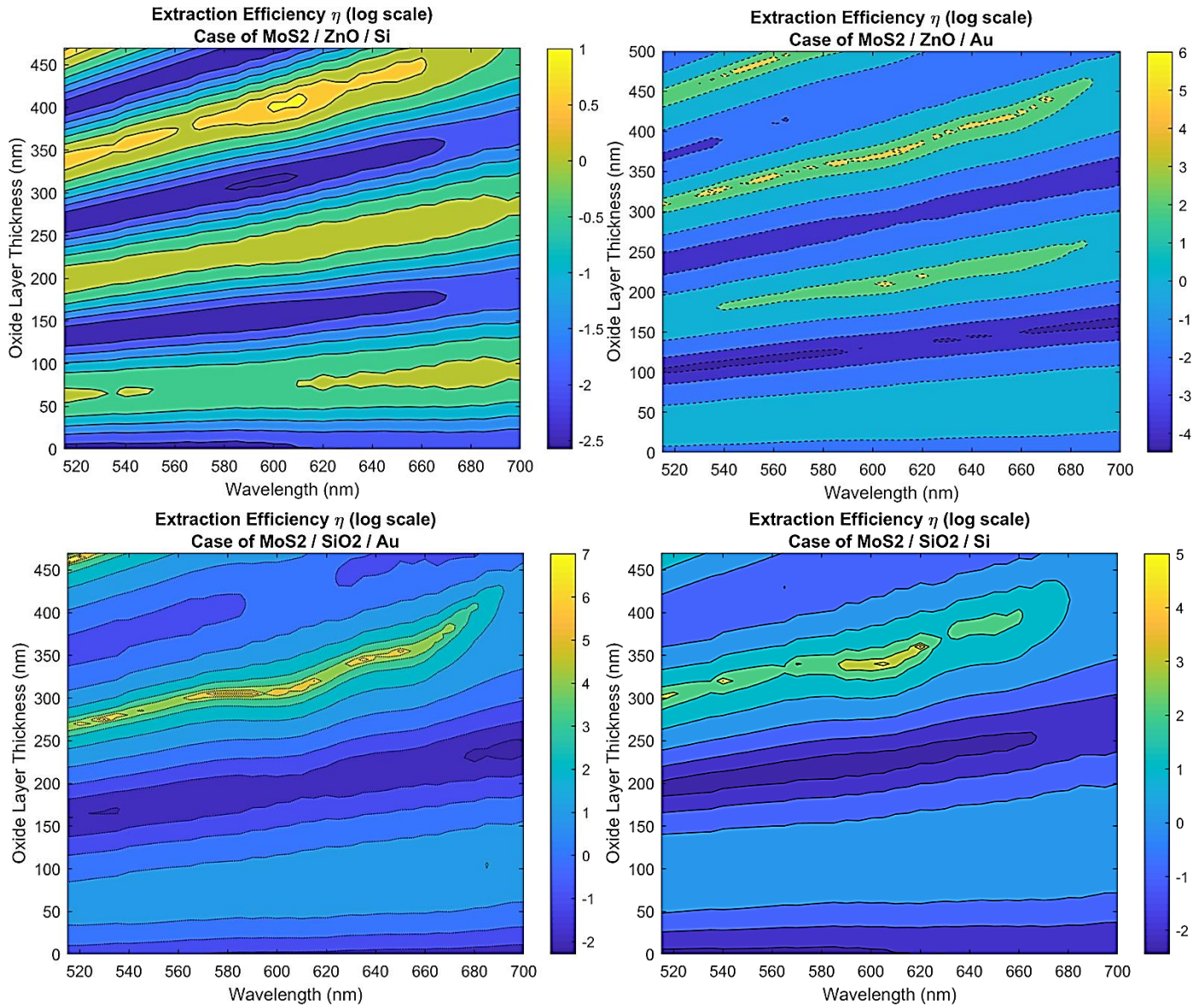


fig 20. Carte des couleurs d'efficacité d'extraction en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec un matériau à faible indice de réfraction (SiO₂) (color map).

L'effet Fabry-pérot dans la couche d'oxyde entraîne un phénomène d'interférence constructive et destructive consécutive, à l'intérieur de cette couche d'oxyde, des réflexions multiples sont mises en évidence.

Le premier graphe ci-dessus montre une figure d'interférence (un mélange de 2 couleurs répétées bleu et jaune), il existe 2 sortes d'interférences : constructive et destructive. Ces 2 types influent sur la quantité de la lumière émise de la couche. Pour le cas du $MoS_2/ZnO/Si$, l'intensité de PL est importante (de couleur jaune c'est-à-dire l'intensité est maximale et l'interférence est constructive) pour 50 nm d'épaisseur de la couche d'oxyde, alors l'émission est améliorée. Tandis que pour le cas du $MoS_2/SiO_2/Au$, l'intensité de PL est minimale pour les différentes épaisseurs de la couche d'oxyde (la couleur bleue est dominante) alors l'interférence est légère et inefficace.

Pour effectuer ce calcul, on tient compte de la dispersion réelle des divers matériaux comme MoS_2 , ZnO, Si et Au et de l'importance de l'indice n. Sur une même épaisseur, on peut trouver 2 interférences l'une constructive et l'autre destructive (la ligne de couleur jaune est un peu penchée lorsque l'épaisseur de la couche augmente).

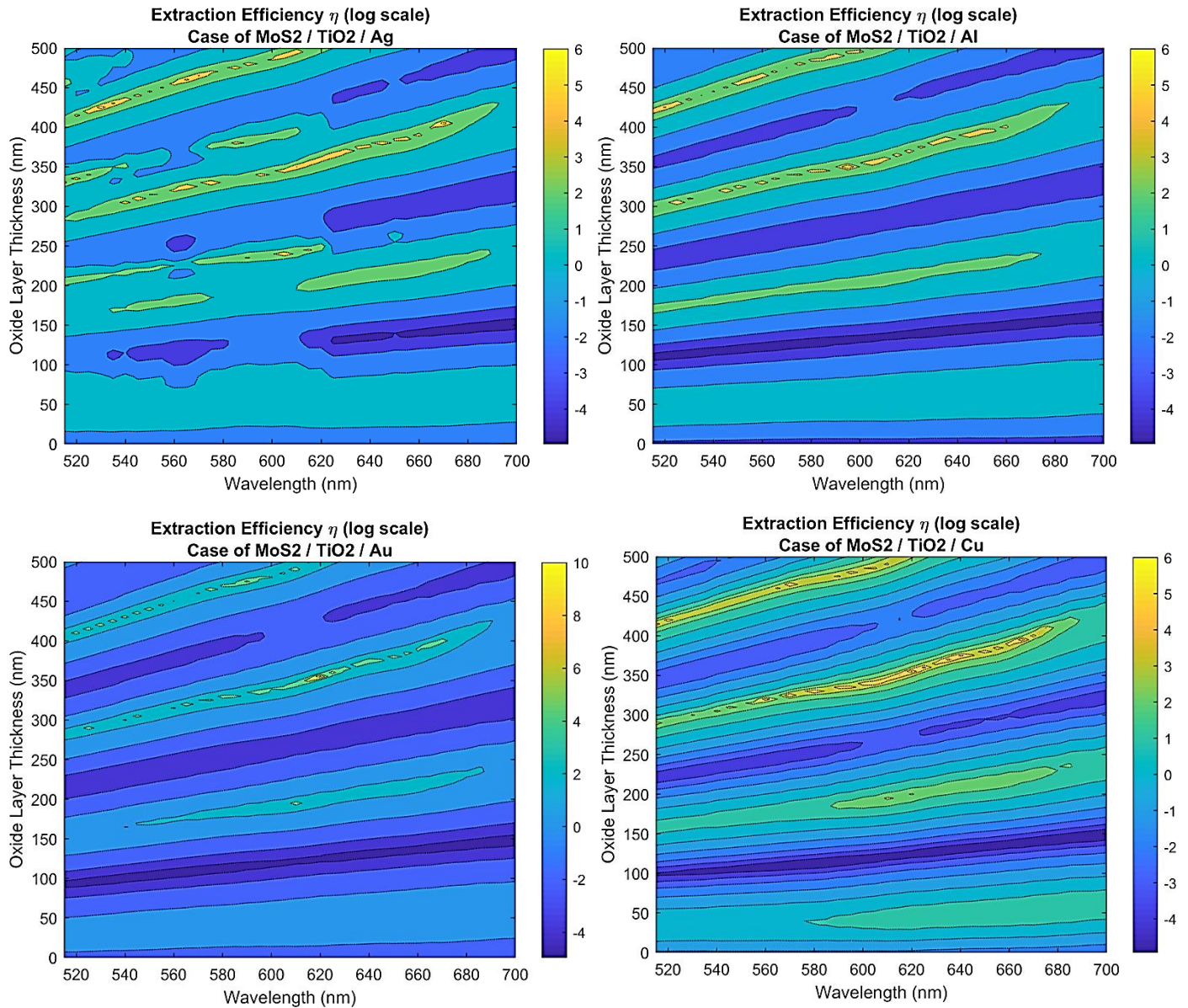


fig 21. Carte des couleurs d'efficacité d'extraction en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec un matériau à indice de réfraction élevé (TiO₂) (color map).

De même, des interférences destructives ou constructives, connues sous le nom d'interférences Fabry-Pérot, peuvent se produire dans des milieux en couches comme montre les cartes des couleurs de la figure 21.

3.2 Diagrammes de rayonnement

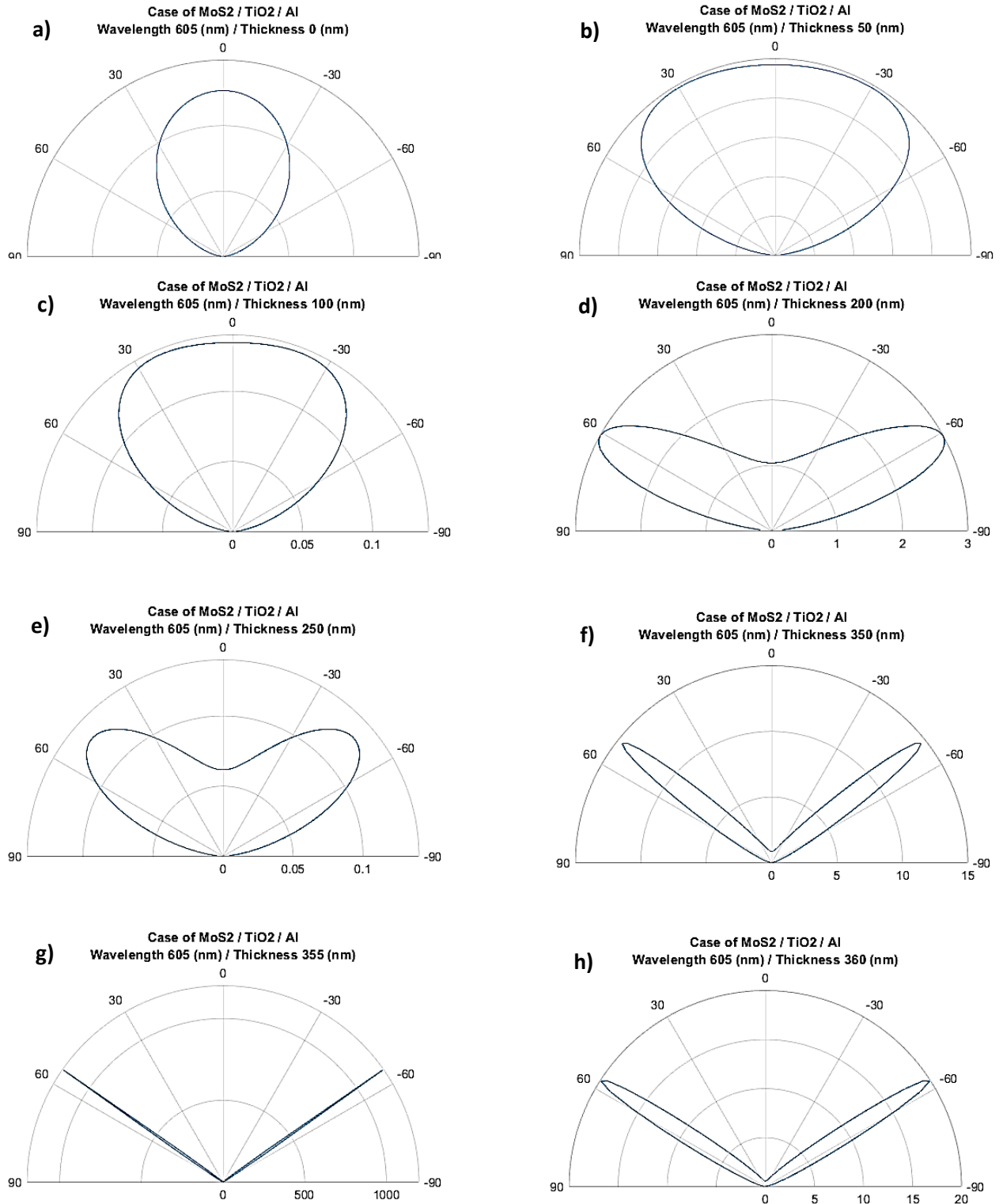


fig 22. Diagrammes de rayonnement en mode TE pour différentes épaisseurs de la couche TiO2 0 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c), 200 nm (d), 250 nm (e), 350 nm (f), 355 nm (g), et 360 nm (h).

La figure 22 représente une comparaison entre huit des diagrammes de rayonnement de MoS₂/TiO₂/Al pour le mode TE. Pour 0 nm (a) d'épaisseur, le diagramme possède une forme lambertienne guidée (c'est-à-dire l'effet Fabry pérot est négligeable et l'émission est faible), une augmentation de l'épaisseur jusqu'à 200 nm (d) conduit à une amélioration de l'émission directionnelle pour les angles (60° et -60°). Pour 355 nm (g) d'épaisseur, le diagramme est très fin, il désigne le signal d'une onde guidée (c'est-à-dire l'effet Fabry pérot est important et l'émission est grande). C'est inattendu d'observer une onde guidée sur une épaisseur très fine comme les matériaux 2D, les matériaux 2D sont très fins pour maintenir une onde guidée. Cela nous permet de poser la question si ça décrit la réalité ou pas ?

La forme du diagramme h) d'épaisseur 360 nm ressemble parfaitement à la forme du diagramme f) d'épaisseur 350 nm et les 2 ont la même échelle 5, le diagramme de rayonnement (a) est assez similaire à cela de la figure 23 et le diagramme de rayonnement (g) ressemble parfaitement à celle de la figure 24.

La figure 23 représente un diagramme de rayonnement de l'émission du polymère dans le cas passif pour le mode TE.

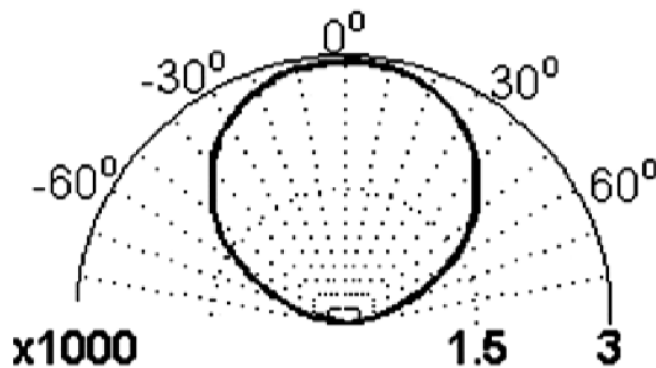


fig 23. Diagrammes de rayonnement en mode TE dans l'air pour une épaisseur de 70 nm de la couche ZnO.

Le diagramme de rayonnement de la figure 23 correspond au cas de $d_{ZnO} = 134$ nm. Le diagramme montre un diagramme d'émission Lambertienne avec un maximum à 0° et une diminution progressive due à l'augmentation de la réflectance, et donc une diminution du coefficient d'échappement, avec l'augmentation de l'angle d'émission du polymère ($\theta_{polymer}$). Pour comprendre la physique, il faut savoir que les diagrammes de rayonnement sont

profondément affectés par la réflectivité aux interfaces. [20] Plus précisément, on peut dire que le diagramme de rayonnement est le résultat du déséquilibre des flux énergétiques entre les deux interfaces.

La figure 24 présente le diagramme de rayonnement ZnO dans la couche de ZnO elle-même. [21]

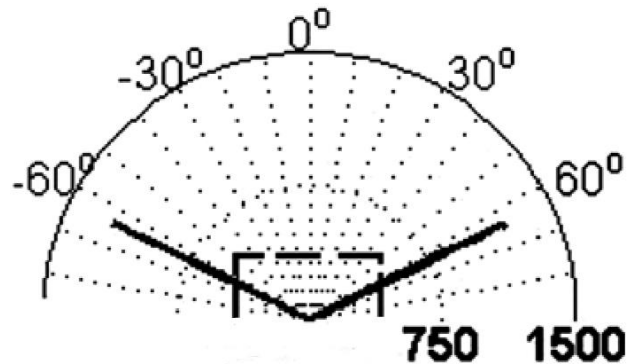


fig 24. Diagrammes de rayonnement du ZnO dans la couche de ZnO d'épaisseur 400 nm. [23]

Ce diagramme correspond à celui d'un mode guidé. Ce mode se manifeste quand la condition de réflexion totale aux deux interfaces de la couche de ZnO est vérifiée, pour les angles supérieurs à l'angle critique, en plus de la condition d'interférence constructive qui n'est vérifiée qu'à des angles discrets bien spécifique, dans le cas de cette figure à 60°C. À ces angles, la lumière est confinée à l'intérieur de la couche de ZnO et est guidée le long de la structure lorsque la condition aller-retour est vérifiée.[21]

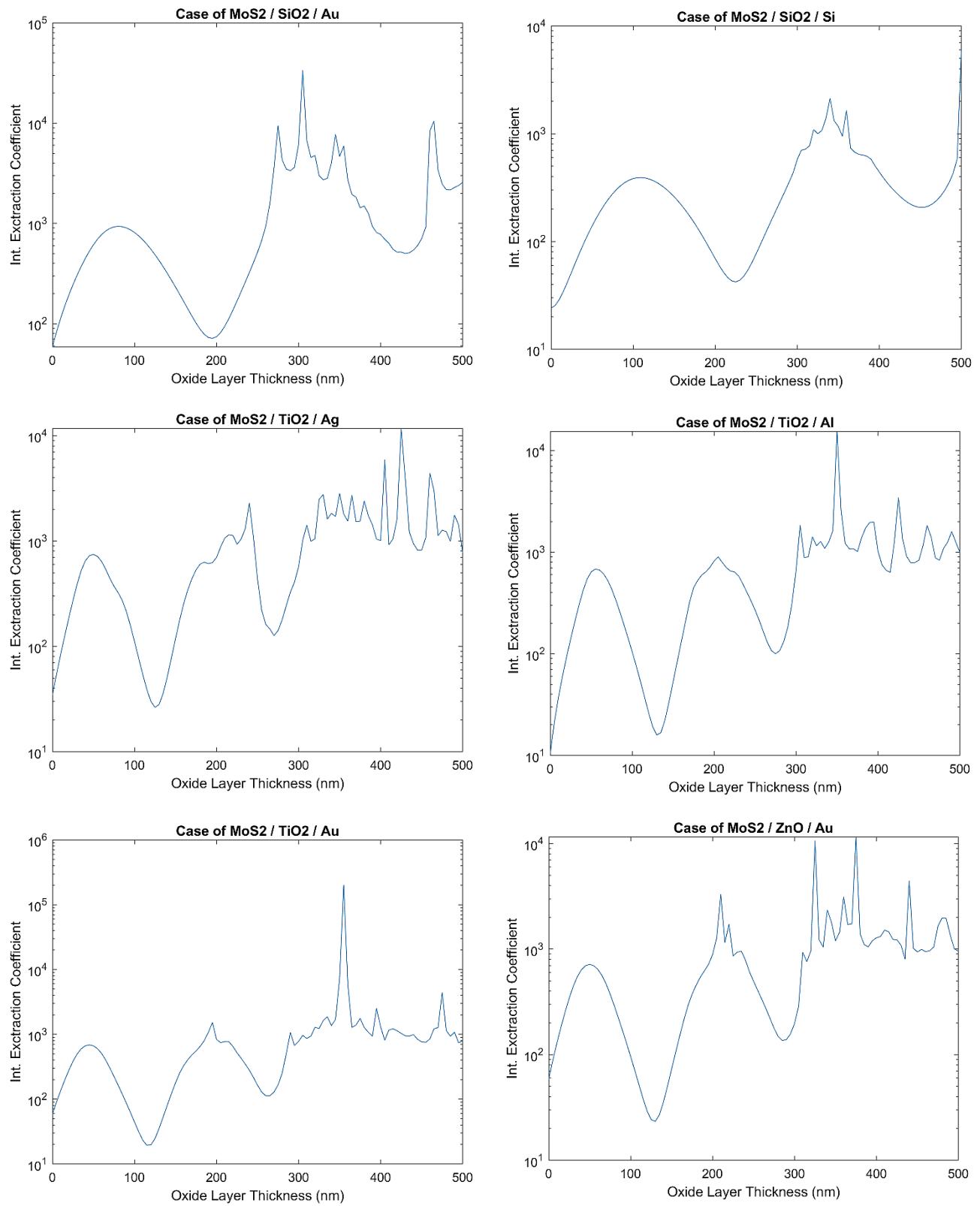


fig 25. Courbes montrant l'intégrale sur toute la longueur d'onde pour chaque épaisseur.

Pour que les graphes soient en plus lisibles, et pour mieux visualiser le minimum et le maximum. On a calculé l'aire de la surface ou l'intégrale sur toute la longueur d'onde pour chaque épaisseur. Pour les différents cas ci-dessus, le coefficient d'intensité d'extraction augmente (une grande efficacité) et diminue (une petite efficacité) en augmentant l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Pour $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Au}$, et en absence de la couche d'oxyde l'intensité d'extraction est minimale, en augmentant l'épaisseur à 100 nm, le coefficient augmente de l'ordre 10^3 , en continuant à augmenter l'épaisseur jusqu'à 200 nm, une forte chute du coefficient apparaît, ensuite au-delà de 200 nm, le coefficient augmente pour atteindre un nombre stable mais avec fluctuation.

Pour les cas des supports métalliques : les courbes de $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Al}$, $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Au}$ et $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ ressemblent à celle de la littérature présentée à la figure 26 (b), le coefficient est faible en absence de la couche de TiO_2 , puis il augmente pour atteindre un maximum entre 45 et 50 nm d'épaisseur. Le calcul fait a donné un résultat préliminaire et partiel à cause de l'absence de l'absorption (absorbance) et le TM (transverse magnétique) donc pour obtenir une vraie valeur, il faut continuer le calcul.

Dans ce cas et après 300 nm de l'épaisseur de la couche d'oxyde, il faut plus raffiner le calcul pour bien visualiser les pics de la figure 25.

3.3 Le matériau MoS_2 sur un support métallique

La dépendance d'épaisseur de la couche d'oxyde TiO_2 et de type métallique des spectres PL sont clairement démontrées à la figure 26. L'intensité de la PL maximale a été clairement observée à une épaisseur TiO_2 d'environ 40 nm, indépendamment du type de métal. L'intensité a été modifiée d'un ordre de grandeur dans la plage d'épaisseur de l'intercalaire de 10 à 90 nm.[22]

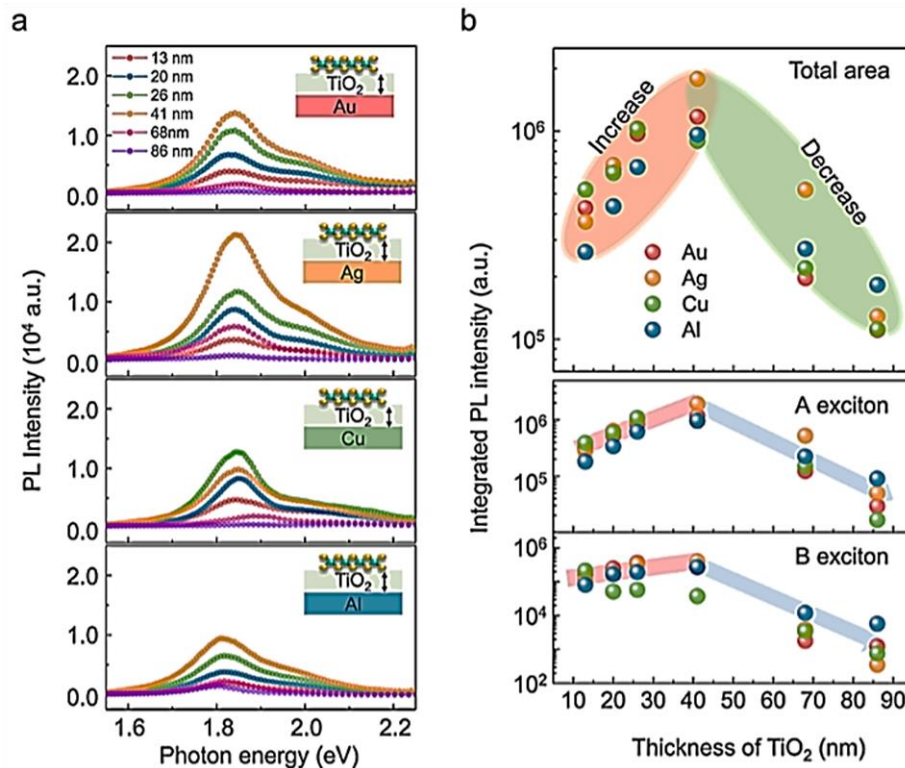


fig 26. Modification de la réponse spectrale PL MoS_2 en fonction de l'épaisseur de TiO_2 de 13 à 86 nm avec un laser d'excitation de 532 nm à 3,8 mW. b) Intensité PL intégrée en fonction de l'épaisseur de TiO_2 pour différents substrats métalliques.

La figure 26(b) montre que l'intensité du champ électrique a augmenté de l'ordre de Ag, Cu, Au et Al pour une épaisseur d'environ 10 nm à 40 nm puis cette intensité PL commence à diminuer au de delà de 40 nm pour arriver à une épaisseur de 86 nm. Notre résultat montre un maximum d'extraction pour une épaisseur de la couche TiO_2 de 41 nm à 670 nm, cela est en bon accord avec les résultats expérimentaux qui montre que 40 nm est la valeur optimisée pour atteindre l'intensité d'extraction la plus élevée de MoS_2 . Cependant comme on a dit avant, notre résultat n'est pas final car il manque le terme d'absorption et le cas du transverse magnétique (TM).

Références

- [1] L. Chibane, "Etude de propriétés électroniques et structurales du semiconducteur lamellaire MoS₂ pour une application photovoltaïque," Thesis, Université Mouloud Mammeri, 2009.
- [2] "10.6: Photoluminescence Spectroscopy," *Chemistry LibreTexts*, 25-Oct-2013. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/10_Spectroscopic_Methods/10.6%3A_Photoluminescence_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/10_Spectroscopic_Methods/10.6%3A_Photoluminescence_Spectroscopy). [Accessed: 18-Jul-2019].
- [3] K. Bouguerrouma, "Etude des Chalcogénures de métaux de transition (MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂) en couches minces pour des applications photovoltaïques," Thesis, Université Mouloud Mammeri, 2016.
- [4] "Gap direct et gap indirect," *Wikipédia*. 15-Apr-2018.
- [5] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 13, p. 136805, Sep. 2010.
- [6] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, Nov. 2012.
- [7] H. S. Lee *et al.*, "MoS₂ Nanosheet Phototransistors with Thickness-Modulated Optical Energy Gap," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3695–3700, Jul. 2012.
- [8] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, "Theory of Neutral and Charged Excitons in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides," *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 4, p. 045318, Jul. 2013.
- [9] M. Buscema, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez, "The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS₂," *Nano Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 561–571, Apr. 2014.
- [10] D.-H. Lien *et al.*, "Engineering Light Outcoupling in 2D Materials," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 1356–1361, Feb. 2015.
- [11] K. F. Mak *et al.*, "Tightly bound trions in monolayer MoS₂," *Nat Mater*, vol. 12, no. 3, pp. 207–211, Mar. 2013.
- [12] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund, S. T. Pantelides, and K. I. Bolotin, "Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 3626–3630, Aug. 2013.
- [13] B. K. Bußmann, K. Marinov, O. Ochedowski, N. Scheuschner, J. Maultzsch, and M. Schleberger, "Electronic characterization of single-layer MoS₂ sheets exfoliated on SrTiO₃," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 1474, ed 2012.
- [14] M. S. Kim *et al.*, "Enhanced Light Emission from Monolayer Semiconductors by Forming Heterostructures with ZnO Thin Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 42, pp. 28809–28815, Oct. 2016.
- [15] L. Chen *et al.*, "Strain-Gated Field Effect Transistor of a MoS₂–ZnO 2D–1D Hybrid Structure," *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 1546–1551, Jan. 2016.

- [16] H. S. Lee, M. S. Kim, Y. Jin, G. H. Han, Y. H. Lee, and J. Kim, "Selective Amplification of the Primary Exciton in a MoS₂ Monolayer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, no. 22, p. 226801, Nov. 2015.
- [17] R. Aad, "ZnO based photonics for enhanced chemosensing," thesis, Troyes, 2012.
- [18] G. Björk, S. Machida, Y. Yamamoto, and K. Igeta, "Modification of spontaneous emission rate in planar dielectric microcavity structures," *Phys. Rev. A*, vol. 44, no. 1, pp. 669–681, Jul. 1991.
- [19] W. Lukosz, "Theory of optical-environment-dependent spontaneous-emission rates for emitters in thin layers," *Phys. Rev. B*, vol. 22, no. 6, pp. 3030–3038, Sep. 1980.
- [20] H. Benisty, R. Stanley, and M. Mayer, "Method of source terms for dipole emission modification in modes of arbitrary planar structures," *J. Opt. Soc. Am. A, JOSAA*, vol. 15, no. 5, pp. 1192–1201, May 1998.
- [21] R. Aad, S. Blaize, A. Bruyant, C. Couteau, and G. Lerondel, "Enhancement of ultrathin film emission using a waveguiding active layer," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, pp. 123111–123111, Dec. 2010.
- [22] H. Y. Jeong *et al.*, "Optical Gain in MoS₂ via Coupling with Nanostructured Substrate: Fabry–Perot Interference and Plasmonic Excitation," *ACS Nano*, vol. 10, no. 9, pp. 8192–8198, Sep. 2016.

LISTE DES ABREVIATIONS

TMDC : dichalcogénures de métaux de transition.

PL : photoluminescence.

CVD : dépôt chimique en phase vapeur.

QY : quantum yield.

1L : one Layer (monocouche).

ST : terme source.

BC : bande de conduction.

BV : bande de valence.

TE : transversale électrique.

TM : transversale magnétique.

TF : Thin Film.

HS : hétérostructures.

PC : polymère conjugué.

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| fig 1. Représentation de la structure du MoS ₂ (Projection selon [110] de la structure cristalline du polytype 2H du MoS ₂) | V |
| fig 2. Configurations électroniques pour (a) un état fondamental singulet, (b) un état excité singulet, et (c) un état excité triplet. | 1 |
| fig 3. La structure de bande du MoS ₂ | 2 |
| fig 4. Structure de bande électronique pour les cristaux (a) MoS ₂ , (b) MoSe ₂ , (c) WS ₂ et (d) WSe ₂ avec des transitions optiques marquées A, B et X..... | 3 |
| fig 5. Représentation d'un gap direct et d'un gap indirect dans un semiconducteur. | 4 |
| fig 6. (Couleur en ligne). a) Spectre PL pour les échantillons MoS ₂ monocouche et bicouche dans la gamme d'énergie photonique allant de 1,3 à 2,2 eV. Encadré : PL QY de couches minces pour N = 1-6. (b) Spectre PL normalisé par l'intensité du pic A des couches minces de MoS ₂ pour N = 1-6. La caractéristique I pour N = 4-6 est agrandie et les spectres sont déplacés pour plus de clarté. (c) Énergie de bande interdite des couches minces de MoS ₂ , déduite de l'énergie de la caractéristique PL I pour N = 2-6 et de l'énergie du pic PL A pour N = 1. La ligne en pointillés représente l'énergie (indirecte) de la bande interdite de MoS ₂ en vrac..... | 5 |
| fig 7. (a) Spectres PL de la monocouche 1L MoS ₂ Les lignes en bleus et en rouges indiquent les positions des pics PL de 1L MoS ₂ . (b) Carte d'intensité PL intégrée de 1L MoS ₂ | 6 |
| fig 8. (Couleur en ligne) Carte d'intensité de la photoluminescence de la transition A d'un échantillon avec pure MoS ₂ monocouche et bicouche. Les lignes en pointillées indiquent la position du trou et la limite entre la monocouche (SL) et la bicouche (BL), comme observé en contraste optique. | 7 |
| fig 9. (Couleur en ligne) Photoluminescence de MoS ₂ monocouche (traits pleins). Les lignes en pointillés indiquent les fonctions appropriées des pics A, B et A'. (a) Autoportant et (b) sur substrat Si / SiO ₂ et (c) à partir de la région limite entre les zones supportées et autoportées, montrant un chevauchement des deux types de spectres. | 8 |
| fig 10. a) Schéma de la structure de l'échantillon et de l'alignement de la bande décrivant le transfert d'électrons de 1L-MoS ₂ vers le ZnO TF sous excitation laser à une longueur d'onde de 514 nm b) Rendu 3D d'une carte d'intensité PL de 1L-MoS ₂ et de 1L-MoS ₂ / ZnO HS. (c) spectres PL représentatifs de 1LMoS ₂ et de 1L-MoS ₂ / ZnO HS. Les lignes en pointillés bleus et en pointillés rouges indiquent les positions des pics PL du 1L-MoS ₂ et du HS 1L-MoS ₂ /ZnO. L'encart montre une carte de position de pointe PL de 1L-MoS ₂ et de 1L-MoS ₂ / ZnO HS. (d, e) Spectres PL représentatifs déconvolués de 1L-MoS ₂ (e) et de 1LMoS ₂ / ZnO HS. | 10 |
| fig 11. (a) Schémas de l'intensité en PL de MoS ₂ sur des films métalliques plats et ondulés en fonction de l'épaisseur de l'entretoise, (b) absorbance et (c) spectres PL de différents substrats mesurés à partir de mesures de réflectance avec / sans la couche d'épaisseur. | 13 |
| fig 12. Spectre PL de MoS ₂ placé sur TiO ₂ / Cu avec / sans couche de TiO ₂ de 3,5 nm d'épaisseur. | 14 |
| fig 13. (a) Modification de la réponse spectrale MoS ₂ PL en fonction de l'épaisseur de TiO ₂ de 13 à 86 nm avec un laser d'excitation de 532 nm à 3,8 mW. b) Intensité PL intégrée en fonction de l'épaisseur de TiO ₂ pour différents substrats métalliques..... | 15 |
| fig 14. Fonction de Lorentz $L\omega$ normalisée dont l'intégrale est égale à 1..... | 19 |
| fig 15. L'interface entre 2 médias semi-infinis. [18] | 21 |
| fig 16. Une couche mince en sandwich (milieu 2) entre 2 milieux semi-infinis (1 et 3). | 24 |

| | |
|--|----|
| fig 17. Schéma d'un support multicouche..... | 25 |
| fig 18. Diagramme d'émission de (a) un dipôle vertical en mode p (TM), (b) un dipôle horizontal en mode p (TM) et (c) un dipôle horizontal en mode s (TE). L'encart de droite trace l'azimut moyen des dipôles horizontaux. [21]..... | 29 |
| fig 19. Modèle d'un support en couches avec une source plane à l'intérieur..... | 30 |
| fig 20. Carte des couleurs d'efficacité d'extraction en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec un matériau à faible indice de réfraction (SiO_2) (color map)..... | 32 |
| fig 21. Carte des couleurs d'efficacité d'extraction en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec un matériau à indice de réfraction élevé (TiO_2) (color map)..... | 34 |
| fig 22. Diagrammes de rayonnement en mode TE pour différentes épaisseurs de la couche TiO_2 0 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c), 200 nm (d), 250 nm (e), 350 nm (f), 355 nm (g), et 360 nm (h)..... | 35 |
| fig 23. Diagrammes de rayonnement en mode TE dans l'air pour une épaisseur de 70 nm de la couche ZnO | 36 |
| fig 24. Diagrammes de rayonnement du ZnO dans la couche de ZnO d'épaisseur 400 nm. [23] | 37 |
| fig 25. Courbes montrant l'intégrale sur toute la longueur d'onde pour chaque épaisseur..... | 38 |
| fig 26. Modification de la réponse spectrale PL MoS_2 en fonction de l'épaisseur de TiO_2 de 13 à 86 nm avec un laser d'excitation de 532 nm à 3,8 mW. b) Intensité PL intégrée en fonction de l'épaisseur de TiO_2 pour différents substrats métalliques..... | 40 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 1. Termes sources pour des dipôles horizontaux et verticaux..... | 29 |
|--|----|