MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

en **ELECTRONIQUE**

option : **MICROELECTRONIQUE**

Présenté par :

Mr AMARA Lounés

Sujet :

Détection et amplification d'un signal optique Raman sur des couches ultraminces de semi-conducteurs lamellaires de GaSe et InSe.

Mémoire soutenu le : devant le jury composé de :

Arezki ISSOLAH	**Professeur à l'U.M.M.T.O**	**Président**
Mohamed Said BELKAID	**Professeur à l'U.M.M.T.O**	**Rapporteur**
Mohamed MEGHERBI	**Professeur à l'U.M.M.T.O**	**Examinateur**
Mourad LAGHROUCHE	**Maitre de conférence A, l'U.M.M.T.O**	**Examinateur**

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique option Microélectronique de l'Université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou).
Ma reconnaissance va à Monsieur le professeur M.S.BELKAID, doyen, pour avoir bien m'y accueillir et pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet au cours de fructueuses discussions lors de la rédaction de ce mémoire.
Qu'il veuille bien accepter l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant d'en être rapporteur.

Monsieur le professeur A.ISSOLAH ; de l'Université Mouloud Mammeri, Faculté des Sciences, m'a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et de présider le jury du mémoire ; je lui en suis particulièrement reconnaissant.
Il m'a fait l'honneur d'avoir accepter de juger ce travail; et je lui suis particulièrement reconnaissant pour les remarques constructives qu'il a formulées.

Je remercie Monsieur le professeur M.MEGHERBI de l'UMMTO et Monsieur M.LAGHROUCHE, Maitre de conférence à l'UMMTO ; d'avoir acceptés d'être membres du jury de soutenance.

Je remercie Monsieur A.SACUTTO et L.B.BENOSMAN du Laboratoire de Physiques des Solides de L'Université Pierre et Marie Curie, qui m'ont permis de m'initier puis de maitriser avec efficacité les techniques d'analyses spectroscopiques Raman et Photoluminescence; je leurs en suis tout particulièrement reconnaissant.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur M.EDDRIEF, ingénieur de recherche à l'Université Pierre et Marie Curie, qui m'a initié aux techniques de croissances d'épitaxie (BEM).
Enfin ma reconnaissance va à toutes les personnes qui de loin ou de prés qui m'ont encouragé par leurs soutiens.

PREAMBULE

Les couches minces de GaSe et InSe constituent des cathodes d'insertion des ions alcalins (L_i^+, Na^+, etc....), dans les microbatteries solides, à cause, de leurs structures lamellaires.
Ces batteries sont potentiellement intéressantes comme sources d'énergies stockées pour des longues durées et intégrées dans les mémoires des ordinateurs.
Elles se composent essentiellement d'une anode métallique au lithium, d'un électrolyte solide qui est un bon conducteur ionique et d'une cathode formée par un composé lamellaire d'insertion tel que l'InSe.

Ce choix est motivé par la facilité d'intercalation des ions alcalins (L_i^+), lors de leur diffusion entre les feuillets bidimensionnels quand la batterie fonctionne.
L'optimisation du transfert ionique à l'interface-électrolyte solide\cathode serait atteinte avec une croissance des feuillets pratiquement perpendiculaires au plan du substrat.
Pour atteindre ce but, il nous est nécessaire de connaître la composition, la cristallinité et l'orientation des couches déposées d'InSe ou de GaSe sur un substrat de silicium.
La caractérisation par les méthodes spectroscopiques optiques, surtout Raman pour les propriétés vibratoires et photoluminescence pour les propriétés électroniques, on permit de suivre l'évolution vers une bonne qualité de la croissance de ces lamellaires.
Leurs utilités apparaissent aussi dans trois autres domaines non moins intéressants qui sont :

- La conception de cellules photovoltaïques pour la conversion d'énergie solaire en énergie électrique à cause de leurs bandes interdites directes situés dans le visible et infra- rouge.
- Les propriétés optiques non-linéaires de ces matériaux permettent de concevoir à l'avenir des équivalents optiques des transistors ordinaires.

De tels composants diminueraient grandement la consommation d'énergie électrique et augmentent la vitesse d'exécution des ordinateurs.

- La conception des lasers semi-conducteurs InSe ou GaSe et même des lasers hétérostructures $In_x Ga_{(1-x)} Se$.

Pour cela il faut utiliser des couches ultraminces de quelques nanomètres.
Dans le but de mettre en évidence, les caractéristiques vibratoires (donc la structure cristalline et le polytype) et aussi les caractéristiques électroniques, des couches d'épaisseurs inférieures à 500A°, on s'est rendu compte que le signal spectroscopique obtenu est noyé dans le bruit de fond et cela après avoir fait les expériences dans les conditions les plus favorables pour l'analyse Raman optique et photoluminescence.

Ces conditions sont les suivantes :

- L'échantillon de GaSe ou InSe est placé dans le vide
  (la pression résiduelle est de 10^{-9} Torr).
- Analysé à basse température (T= 4K, température de l'hélium liquide) pour diminuer le bruit de fond dû à la thermoluminescence (qui fait augmenter le nombre de phonons). donc le nombre de transitions optiques émises et qui ne sont pas Raman ni photo luminescente.
- La raie laser envoyé sur l'échantillon est choisie dans les conditions de résonance. Ce qui permet d'amplifier certaines raies de vibration de GaSe et InSe.

Pour lever cette difficulté (bruit de fond) on a imaginé un système optique (appelé I.E.R.S) multicouches amplificateur du signal Raman (composé de trois couches) GaSe / SiO_2 / Ag avec en plus les mêmes conditions optimales classiques citées précédemment. Ce qui permet d'augmenter l'absorption uniquement de la raie laser monochromatique incidente d'une part et de faire croître la sensibilité des raies Raman de vibrations émises (qui ont des longueurs d'ondes différentes de celle de la raie laser incidente).
Pour illustrer la validité de ce système optique on a caractérisé deux couches ultra - minces de GaSe d'épaisseurs e_1 = 50A° et e_2.= 40 A° et avec la même géométrie optique.
Le spectre Raman obtenu est caractéristique de ce composé par comparaison au massif du même matériau.
Evidemment on peut anticiper, par la suite, pour suggérer d'utiliser ce système d'amplification pour augmenter l'absorption des piles photovoltaïques faites en cristaux lamellaires ou en cristaux tridimensionnels.

CHAPITRE I

I-1- Introduction :

I-2- Structure lamellaire des semi-conducteurs III – VI InSe et GaSe :

I -2- Cristaux : dimensionnalité

I-2-1- Dimension des cristaux :

I-2-2- Structure Cristalline

I-3- Propriétés Electriques et Optiques :

I-3-1-Composé InSe

I-3-2- Composé GaSe

I–4- Optique des milieux anisotropes:

I-4-1 Définitions

I-4-2-Milieux Uniaxes

1-4-3- Propagation d'une onde plane :

CHAPITRE I

I-1- Introduction :

Nous allons décrire les propriétés qui font l'originalité et l'intérêt des cristaux lamellaires, plus particulièrement les séléniures d'Indium et de Galium. Dans une seconde partie nous résumons les propriétés optiques de ces composés crus sur des substrats de silicium.
Ce dernier a été choisi pour les raisons suivantes :

- Le silicium est le matériau de base de la technologie microélectronique et ses propriétés de surface font l'objet d'un nombre considérable d'études.
- Il est indispensable de disposer de substrats ayant une surface particulièrement propre. Il est possible d'éliminer les éléments contaminants en particulier l'oxygène et le carbone de la surface du substrat
-

La croissance des lamellaires InSe et GaSe sur silicium permettent d'obtenir des films monophasés parfaitement orientés, une bonne qualité cristalline et une stœchiométrie contrôlée.
- Le silicium, bon conducteur thermique, permet de bien ajuster la température du substrat à laquelle la formation des ses composés sont extrêmement sensibles.
- Enfin, le silicium permet d'obtenir des films minces et ultraminces dont la structure cristalline est stable.

Pour l'analyse des couches ultraminces dont les épaisseurs sont inférieures à 400 A° on a été dans l'obligation de choisir comme substrat la silice $S_i O_2$. Ce choix est motivé par les raisons suivantes :
- possible d'avoir une assez bonne croissance avec ce substrat.
- Il est transparent (diélectrique) pour l'amplification du signal Raman par la méthode I.E.R.S.

I-2- Structure lamellaire des semi-conducteurs III – VI InSe et GaSe :

I -2-Cristaux : dimensionnalité

I-2-1-Dimension des cristaux:

Les cristaux lamellaires bien que moins fréquents que les cristaux tridimensionnels, se rencontrent cependant assez souvent dans la nature. Parmi les plus répandus, sont les micas, qui sont des silicates lamellaires. L'orpiment ($As_2 S_3$) se trouve à l'état naturel, bien que beaucoup moins fréquents. Le cristal lamellaire le mieux étudié est quand même le graphite (monoatomique). C'est la grande anisotropie aussi bien mécanique qu'électro-optique de ces cristaux qui font leur originalité.

Il est en effet beaucoup plus facile de séparer une lamelle d'un cristal que de la couper elle même en deux. On déduit donc que les liaisons inter lamellaires sont beaucoup plus faibles que les liaisons à l'intérieur d'une lamelle. Mais les deux liaisons assurent la stabilité macroscopique du cristal.

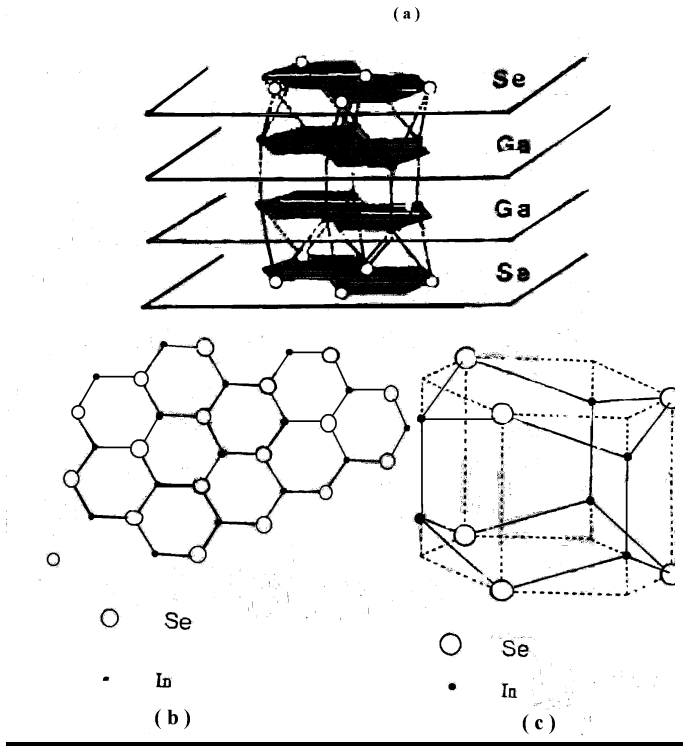
Si l'on caractérise la bidimensionnalité par le rapport des constantes élastiques perpendiculaires et parallèles à l'axe, on trouve $C_{11}/ C_{33} = 30$ dans le cas du graphite [1] ; alors que l'on trouve 3,2 pour GaS [2] et 3 pour GaSe [3].

Dans le cas des matériaux tridimensionnels' il est de l'ordre de 1(un).

L'origine de la structure lamellaire (Figure.1-a) s'explique facilement dans le cas des chalcogènures (MSe, M = Ga, In...). En effet l'élément de base de ces cristaux est formé par un feuillet. Ce feuillet se compose de deux plans d'atomes métalliques (Ga ou In), intercalés entre deux plans de chalcogènes (Se ou Te).

La Figure.1-b montre une répartition des atomes sur un réseau hexagonal, la moitié des sommets étant occupés par le chalcogène (Se), l'autre par le métal (In on Ga).

La structure réelle est obtenue en déformant le réseau hexagonal plan pour lui donner la structure « en chaise » (Figure.1-c).



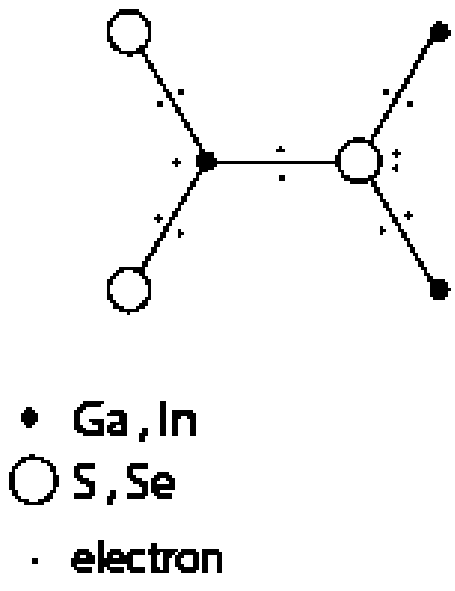


Figure 1 **Figure2**

Figure 1: -Structure en feuillet de GaSe
a)- Vu d'un feuillet en perspective- b)-Vue perpendiculaire au plan du feuillet
c)-déformation en « chaise » du feuillet.
Figure2: Liaisons électroniques dans la molécule de GaSe.
La liaison de la molécule GaSe (InSe) comprend neuf électrons de valence.

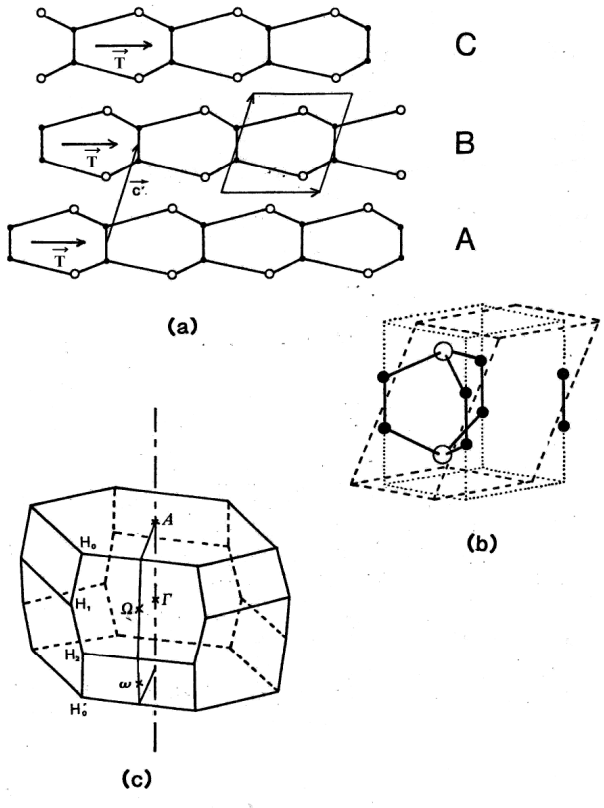


Figure 3 : empilement γ

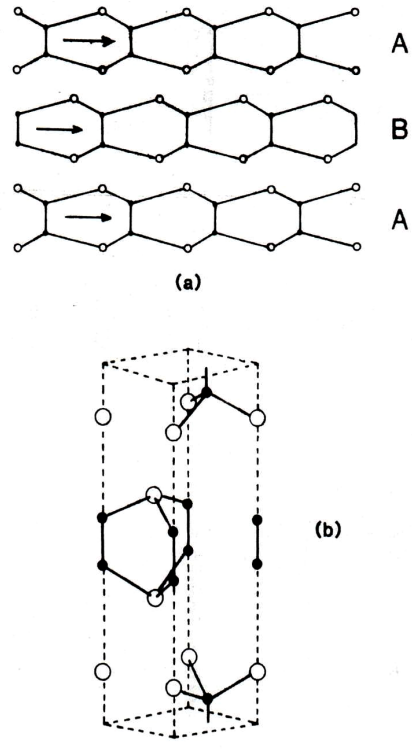


Figure 4 : empilement ε

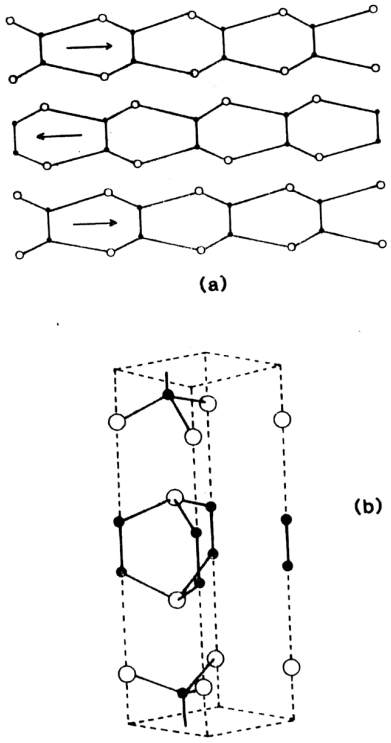


Figure 5 : empilement β .

Dans le réseau hexagonal (Voir figure 2) plan chaque atome est entouré par trois atomes de l'espèce différente avec lesquels il forme des liaisons covalentes par mise en commun de deux électrons par liaison, soit six électrons (4). Dans ce schéma de liaison forte, le chalcogène capture deux électrons supplémentaires pour compléter sa couche externe et il reste un électron au métal (Ga ou In) en dessous pour faire une liaison avec l'autre métal.
Dans un schéma ionique, le motif de la maille s'écrit 2 (Ga^{2+}, Se^{2-}), les liaisons sont donc saturées dans la lamelle qui devient ainsi l'unité de base, la « brique » à partir de laquelle va être construit le cristal, et les liaisons entre les lamelles seront assurées par des forces dipolaires dites de « Van der Waals ».Ce qui restreint à trois les façon d'empiler deux couches successives, la première façon donne un empilement antiparallèles et les deux autres des empilement parallèles.

I-2-2-Structure Cristalline:

A partir de ces « briques », on va pouvoir construire divers types de structures appelées « polytypes » suivant la manière de les empiler.
Il faut noter que, quelque soit le polytype, les feuillets d'empilement s'arrangent toujours d'une façon compacte, c'est à dire qu'un chalcogène d'un feuillet est toujours situé à égale distance des trois chalcogènes du feuillet voisin par maille.

a) - Empilement « γ » :

Les empilements successifs des feuillets mettent les atomes dans des positions ABC… ABC (Figure 3-a). Dans cette structure il n'y a qu'un seul feuillet par maille élémentaire, elle à la forme d'un prisme oblique (Figure.3-b) dont la section horizontale est un losange à 60°.
Le groupe d'espace de ce cristal est C^5_{3v} la première zone de Brillouin,(voir Figure.3-c) à une hauteur suivant l'axe des z double de celles des autres polytypes.

b) - Empilement « ε » :

Cet empilement (Voir figure 4) est comme l'empilement « γ »_un empilement « parallèle» où un feuillet se déduit du précédent par une simple translation, mais _l'empilement est du type AB… AB…avec deux feuillets par maille élémentaire. Le groupe d'espace de ce polytype est D^1_{3h}.

c) – Empilement « β » :

C'est le seul empilement antisymétrique simple connu. Il a deux feuillets par maille et son groupe d'espace est D^4_{6h}. (Voir figure 5).

Parmi les chalcogènes de Gallium et d'Indium, GaS ne cristallise que dans la structure β et ne présente pas de polytypisme, GaSe par contre a été observé sous la forme γ et ε. . Quand a InSe sous la forme γ et β suivant les conditions de croissance.

I-3- Propriétés Electriques et Optiques :

I-3-1- Composé InSe :

a)- Propriétés électroniques:

La structure électronique de InSe est montrée à la figure.6 dans des directions de haute symétrie de la 1er zone de Brillouin, le gap direct de plus faible valeur est égal à Eg_1 = 1.35 eV à T = 4 K , est situé en Γ (k=0) (Réf 12) et (Réf 13) suivant la direction (Γ A) et un autre gap à Eg_2 = 2.56 eV à T = 10 K en Γ (k = 0) mais suivant la direction Γ B.
L'InSe est de type « n » à l'état natif, sa résistivité varie de 10 à 10^5 Ω cm (Réf 3).
Quand à sa concentration en porteurs de charge électronique elle varie 10^{13-} à 10^{16} cm^{-3}
La mobilité électronique dans les plans de feuillets est de l'ordre de 1500 m² / V.s.
L'anisotropie est forte pour les propriétés électroniques car le rapport des conductivités parallèles et perpendiculaires à l'axe $\vec{C}$ est :

$R_1 = \frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = 60$ et celui des mobilités est $R_2 = \frac{\mu_{//}}{\mu_{\perp}} = 200$

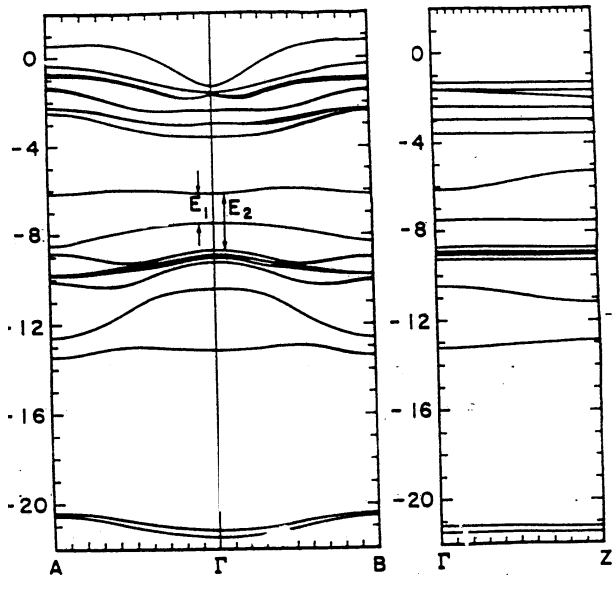


Figure 6 : *Structure de bande électronique d'InSe électronique de GaSe avec deux gaps E_1 et E_2*

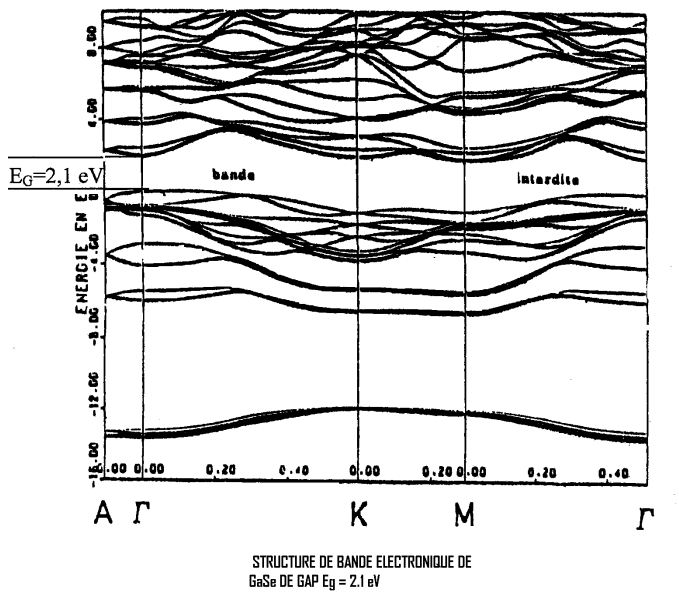


Figure 7 : *Structure de bande Eg = 2.1 eV*

b)- Propriétés optiques:

Les propriétés optique d'InSe, ont été étudiées par plusieurs auteurs qui ont mesurés la réflectivité infrarouge (10), la réflectivité UV (11) le coefficient d'absorption (12) et l'indice de réfraction (13) en polarisation perpendiculaire à l'axe C ainsi que la luminescence (14).

I-3-2-Composé GaSe :

a)-Propriétés électroniques:

Son gap direct E_g = 2, 12 eV et un autre indirect E_{gi} = 2,05 eV (à 77 K et dans des directions différentes **(**Voir figure.7)

b)-Propriétés optiques:

Quand au coefficient d'absorption K_{II} (le champ électrique parallèle à l'axe $\vec{C}$) vaut $10^5 cm^{-1}$ prés de niveaux excitoniques (et d'énergie plus grande).
$K_{\perp}$ (Champ électrique perpendiculaire à l'axe C) vaut $7\times10^3 cm^{-1}$ dans le visible.

I–4- Optique des milieux anisotropes:

Un bref résumé des propriétés des milieux anisotropes nous permettra de définir et de démontrer les formules de réflexion et de transmission d'une lame mince cristalline avec ou sans phénomènes d'interférences. Ce qui nous permettrons de comprendre notre méthode de détection et d'amplification d'un spectre optique Raman.

I-4-1-Définition:

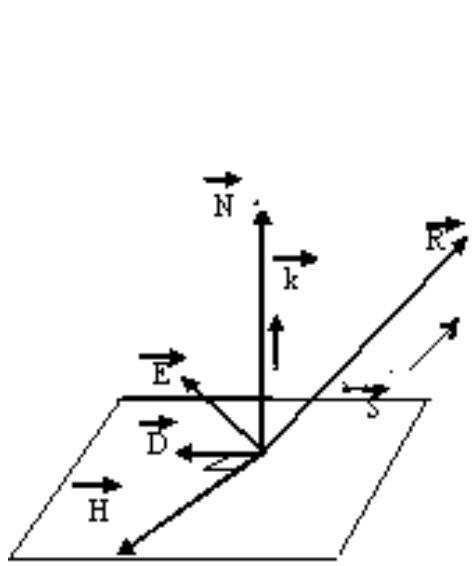
L'entrée d'une onde électromagnétique, de vecteur champ électrique $\vec{E}$, crée un vecteur induction électrique $\vec{D}$ dans le matériau cristallin, qui est un corps optique anisotrope. La relation qui relie $\vec{D}$ à $\vec{E}$ est une relation tensorielle de la forme (D) = [ε] (E) (1)
Où [ε] est un tenseur d'ordre deux représentant la constante diélectrique d'un corps anisotrope. La relation (l) s'écrit, en développant :

$$D_x = \varepsilon_{xx} E_x + \varepsilon_{xy} E_y + \varepsilon_{xz} E_z$$
$$D_y = \varepsilon_{yx} E_x + \varepsilon_{yy} E_y + \varepsilon_{yz} E_z$$
$$D_z = \varepsilon_{zx} E_x + \varepsilon_{zy} E_y + \varepsilon_{zz} E_z$$

La diagonalisation matricielle conduit à trouver les vecteurs propres et les valeurs propres de ce système en choisissant correctement les axes de coordonnées (suivant les directions des vecteurs propres), les composantes de l'induction et du champ électrique sont reliées par les trois équations : $D_x = \varepsilon_1 E_x$; $D_y = \varepsilon_2 Ey$; $D_z = \varepsilon_3 E_x$

Avec ε_1, ε_2 et ε_3 sont les constantes diélectriques principales du matériau.
Dans un milieu isotrope, les deux vecteurs champs et induction électrique $\vec{E}$ et $\vec{D}$ ont même direction, celle du rayon lumineux R étant confondue avec celle de la normale N à l'onde.
Par contre (Voir figure 8-a), dans un milieu anisotrope, les directions de $\vec{E}$ et $\vec{D}$ sont différentes ainsi que celles de $\vec{N}$ et $\vec{R}$..
La figure 8-b montre l'angle d'incidence i_e que fait la normale au plan d'onde avec l'axe optique $\vec{C}$ et l'angle r_e que fait le rayon lumineux $\vec{R}$ avec le même axe $\vec{C}$.
L'angle i_e est obtenu par la loi de Descartes.
Quand à r_e ; on peut démontrer (On tenant compte de la relation du tenseur diélectrique et celui du tenseur champ électrique ; soit [D] = [ε] [E] et de la décomposition des vecteurs D et E suivant les axes Ox et Oy) la relation :

$$\tan(r_e) = \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \tan(i_e), \quad \text{où } \varepsilon_x = \varepsilon_1 \text{ et } \varepsilon_y = \varepsilon_2$$



Plan d'onde

Figure.8-a

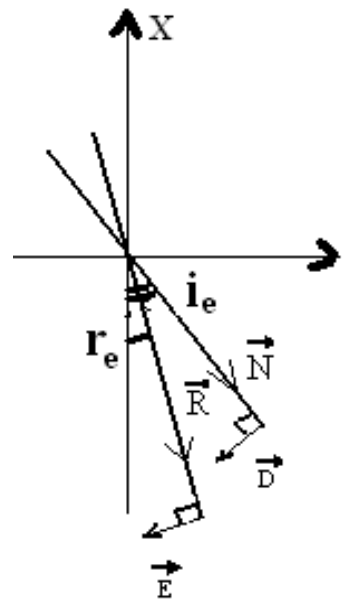


Figure.8-b

Les trièdres (D ;H ;k) et (E,H ;R) sont directs. Pour chaque triplet, chaque axe est perpendiculaire à l'autre.

$\vec{N}$ (normale à l'onde) et $\vec{R}$ (rayon lumineux) $\vec{k}$ (vecteur d'onde) et $\vec{S}$ (vecteur de Poyting)

$\vec{E}$ (champ électrique) et $\vec{D}$ (induction électrique) $\vec{H}$ (champ magnétique de l'onde)

le vecteur d'onde $\vec{k}$ est parallèle à la normale à l'onde $\vec{N}$, par contre le vecteur de Poyting $\vec{S}$ est parallèle au rayon lumineux $\vec{R}$

Le vecteur $\vec{E}$ se projette dans le plan d'onde suivant $\vec{D}$. La direction de propagation de l'énergie est déterminée par la direction du vecteur $\vec{R}$ rayon lumineux

I-4-2-Milieux Uniaxes :

C'est un milieu anisotrope pour lequel deux des trois indices principaux sont égaux. Si les axes choisis sont tels que les deux indices égaux correspondent aux axes Oy et O z, alors l'ellipsoïde des indices E coupe le plan y O z suivant une circonférence et il est de révolution autour de l'axe Ox : la direction O x s'appelle la direction de l'Axe Optique.
Le milieu est dit Uniaxe (Voir le livre Electromagnétisme et Ondes électromagnétiques de A .Akhiezer : Optiques des cristaux)
Si le plan d'onde est perpendiculaire à l'axe optique (qui est l'axe Ox sur la figure 9) quelque soit sa polarisation, cette onde se propagera comme dans un milieu isotrope. L'indice correspondant s'appellera l'indice ordinaire $n_\perp$ par opposition à l'indice correspondant aux vibrations parallèles à l'axe optique que l'on appellera l'indice extraordinaire principal $n_{//}$.
Dans le cas d'un plan d'onde d'orientation quelconque l'équation de l'ellipsoïde des indices s'écrit alors : (avec OM = n indice optique de l'onde dans le matériau anisotrope).Avec :
$\overrightarrow{OM} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$ et $(x, y, z) = (n_x, n_y, n_z)$ sont les composantes de l'indice optique de l'onde électromagnétique dans le matériau anisotrope.

$$\frac{x^2}{n_{//}^2} + \frac{y^2}{n_\perp^2} = 1$$

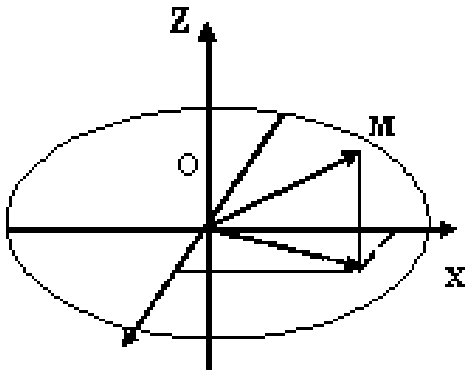


Figure 9

1-4-3- Propagation d'une onde plane :

1-4-3-1- Intersection d'un plan d'onde et de l'ellipsoïde des indices

Soit (P) un plan d'onde (Voir figure 10) quelconque coupant l'ellipsoïde des indices suivante l'ellipseΓ. Si OM = OM_0 + OMe est la vibration de l'onde incidente. W etant l'angle que fait la composante Me avec l'axe Oz.

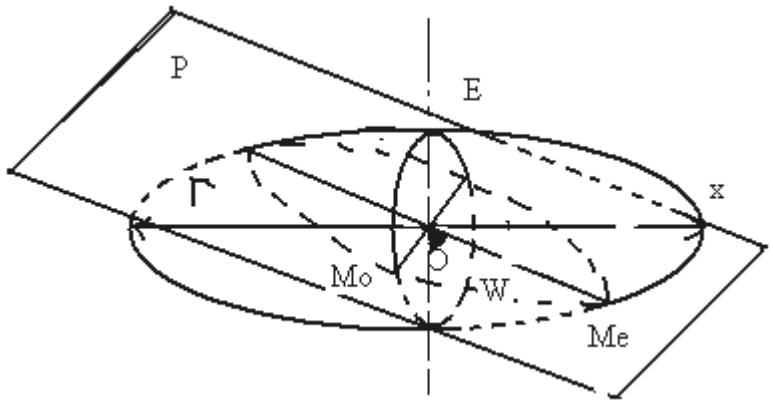


Figure.10

Les deux vibrations rectangulaires que le plan d'onde peut propager sans déformation sont :

A) - La vibration OM_o ($OMo = n_\perp$) qui suit les mêmes lois que celles dans un milieu isotrope d'indice n. On l'appelle vibration ordinaire.

b) - La vibration OM_e ($OMe = n_e$) pour laquelle le milieu a l'indice extraordinaire n_e compris entre $n_\perp$ et $n_{||}$. Cette deuxième vibration s'appelle vibration extraordinaire.

La relation entre ne, $n_{||}$ et $n_\perp$ s'obtient très facilement en considération un cas de figure où l'axe Oz à la direction de OMo. (Voir figure 11)
L'équation de la méridienne Ez est :

$$\frac{x^2}{n_{||}^2} + \frac{y^2}{n_\perp^2} = 1 \qquad \text{Où } |x| = n_e \sin w \text{ et } |y| = ne \cos w$$

de sorte que l'on arrivé à :

:

$$\frac{\sin^2 w}{n_{||}^2} + \frac{\cos^2 w}{n_\perp^2} = \frac{1}{n_e^2}$$

Deux cas peuvent se présenter suivant que $n_{||}$ est plus grand ou plus petit que $n_\perp$.

1) si $n_{||}$ est plus grand que $n_\perp$ alors le milieu est dit positif.

2) si $n_{||}$ est plus petit que $n_\perp$ alors le milieu est dit négatif.

Ce sera le deuxième cas qui nous intéressera puisqu'il correspond au cas de GaSe.

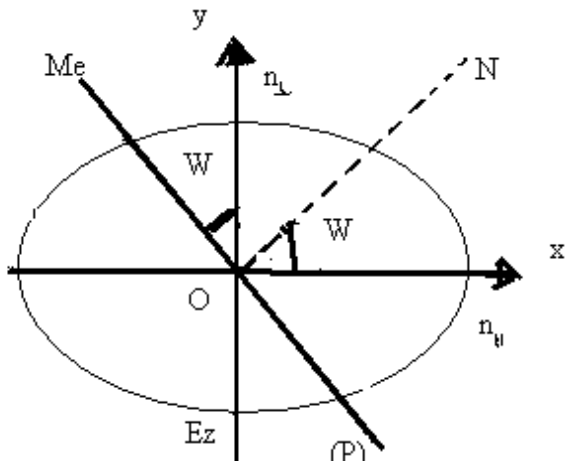


Figure 11

1-4-3-2-Construction de la surface des indices

Pour comprendre la construction géométrique des rayons réfractés, il nous faut introduire la notion de surface des indices. Elle se construit point par point(pour chaque incidence i), en portant sur la normale au plan d'onde (P) les longueurs

$ON_o = OM_o = n_\perp$ et $ON_e = OM_e = n_e$ (figure 12) et en répétant ceci pour toutes les orientations possibles de P.

En résumé, on obtient deux nappes distinctes, une sphère S0 de rayon $n_\perp$ et un ellipsoïde de révolution Se égal à l'ellipsoïde des indices E mais orienté à 90 ° de celui-ci.

1-4-3-3-Construction des rayons réfractés ordinaire et extraordinaire

La construction des rayons réfractés s'obtient très facilement.
Considérons la cas d'une réfraction se faisant au passage d'un milieu extérieur pris comme étant de l'air dans le cristal uniaxe négatif dont l'axe optique est normal à la surface de séparation. (Figure13).
Soit AO la direction des rayons incidents et I le point ou elle coupe sphère de centre 0 et de rayon $n_1 = 1$
La perpendiculaire menée de I à la surface de séparation coupe les deux nappes aux points N'' et N' qui donnent la direction après réfraction des normales ON'' et ON' aux ondes extraordinaires et ordinaires, la dernière étant d'ailleurs confondue avec le rayon lumineux.
On peut démontrer par des considérations géométriques simples que les normales aux ondes satisfont aux lois de Descartes:

$$n_1 \sin(i) = n_\perp \sin(r_o) = n_e \sin(i_e)$$

D'autre part, les normales aux ondes se situent dans le plan d'incidence.
L'anisotropie de GaSe à été utilisée pour l'étude de la bistabilité optique (transistor optique) Avec un champ électrique $\vec{E}$ parallèles à l'axe $\vec{C}$ des lamelles ($\vec{E}$ // $\vec{C}$).

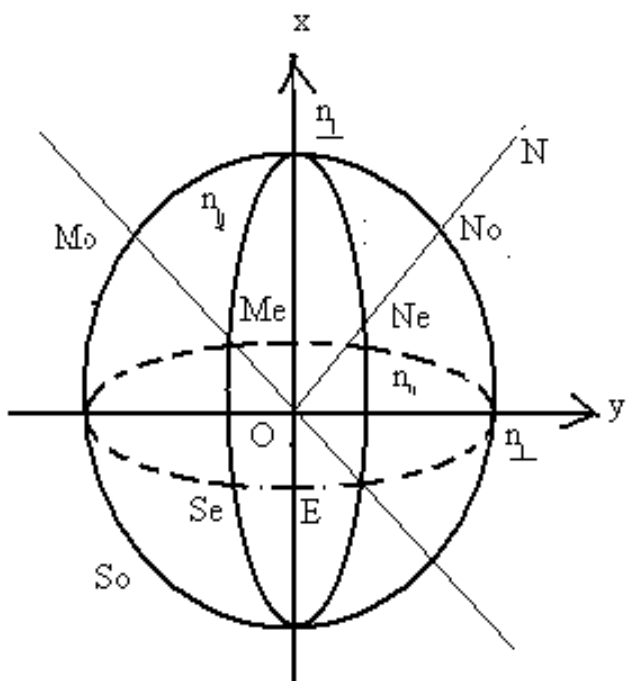


Figure 12

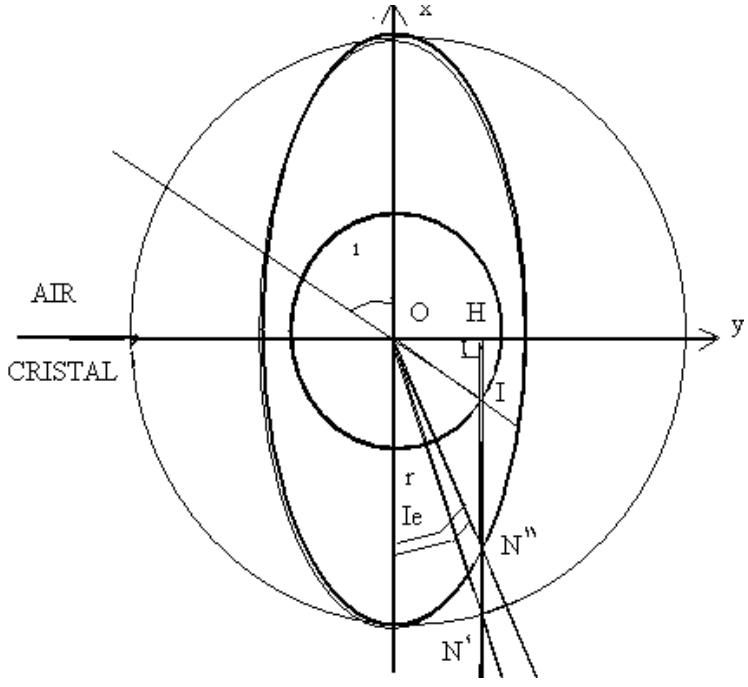


Figure. 13

.

CHAPITRE I

1) .R GOGGIN and W.N REYNOLDS: Phil.mag. 16,317 (1967)
2) A.POLIAN, J.M.RESSON, M. GRIMSDITCH and H. VOGT: Phys. Rev. B.
3) T.C. CHIANG, J.DUMAS and Y.R. SHEN: SOLID. State, comm. 28, 173 (1978).
4) A.BOURDON. Thèse de 3ème cycle, paris 1971.
5) J.C. SLATER. Quantum Theory of molecules and solids, Vol.2, Mc GRAW-HILL book Co.1965.
6) A.CHEVY. Thèse d'Etat. Univ. P et M. Cuire, paris, 1981.
7) V.P, MUSHINSKI, V.I. KOBOLEY. Sov. Phys. Sol. Stat. 14 (1972) 1098.
8) V. GRASSO, P, PERILLO, Sol. Stat. Comm 21 (1977) 393.
9) G.I. ABUTALAYBOV, M.L. BELLE, Sov. Phys. Semicond l, 8 (1975) 1559.
10) L.N. KURBATOV, A.I. DIROCHKA, A.D. BRITOV, Sov, Phys, somicond. 5 (1971) 494
11) L.N. KURBATOV, A.I. DIROCHKA, Sopv, Phys, Sol, Stat 5 (197) 2956.
12) M.V ANDRIYASHIK, M.Y, SAKHNOVSKI, V.B TIMOFEV, Phys. Stat. Sol. 28 (1968) 977.
13) J.CAMASSEL. P. MERLE, H.MATHIEU, A. CHEVY, Phys. Rev. B17 (1978)4718.
14) APIACENTI, E, PONI, R, GIRLANDA, V. GRASSO. A. BALZORTTI. Nuovo. Cimento B54 (1979) 269).
15) S.M. ATAKISHIEV, G.A. AKHUDOV, Phys. Stat. Sol 32 (1969) K33).

CHAPITRE II

Applications potentielles des semi-conducteurs lamellaires InSe et GaSe

II-1-Introduction

II-2- Utilisation comme cathode d'insertion dans une micro batterie solide au Lithium

II-3- Bistabilité optique de GaSe (Transistor Optique)

II-4- Diode laser homojonction en GaSe

II-5- Cellules Photovoltaïques utilisant les lamellaires InSe et GaSe précurseurs des couches In (Ga) Se_2

II-1 Introduction

II-2-Méthode d'insertion dans une cathode en InSe

II-2-1- Présentation d'une micro batterie solide
II-2-2- comparaison des structures de bandes électroniques de InSe pur et InSe avec des impuretés de Lithium intercalées

II-2-3-Conclusion :

II-3- bistabilité Optique Induite par effet thermique sur composé lamellaire GaSe

II-3-1- Généralités :

II-3-2- Application au composé GaSe

II-3-3- Conclusion

II-4-Diodes lasers de composé de base GaSe

II-4-1- Introduction

II-4-2- Conditions physiques pour l'émission laser
II-4-2–1-Jonction p-n non polarisée
II-4-2-2-Jonction polarisée : injection des porteurs de charges
1-Semiconducteur GaSe non dégénéré : dopage Na et Nd moyen
2-Semiconducteur GaSe dégénéré : fortement dopé Na et Nd

II-5- Cellules photovoltaïques en couches minces de chalcopyrite $In(Ga)Se_2$ (Couches fabriquées à partir des précurseurs InSe et GaSe)

II-5-1- Structures hétérogènes du composé chalcopyrite

II-5-2- Recherche d'une base scientifique pour la fabrication des couches homogènes

II-5-3- Résultats

II-1- Introduction

Le problème de stockage et de conversion d'énergie a fait l'objet d'une intense activité aussi bien de point de vue fondamental que technologique depuis des décennies.
Les lamellaires font partie des matériaux susceptibles de répondre à ces questions.
Le composé InSe a fait l'objet d'études comme cathode d 'insertion dans une batterie solide au Lithium et comme précurseur dans la fabrication des couches minces des films de $CuInSe_2$ utilisées dans les diodes photovoltaïques.
Quand à GaSe, c'est dans le domaine optoélectronique comme Transistor Optique (phénomène de bistabilité) et aussi comme diode laser semi-conductrice.
Ces applications potentielles sont susceptibles d 'améliorations grâce à une bonne cristallinité des lamellaires leurs orientations qu'il faudrait faire varier et aussi leur degré de pureté.

II-2-Méthode d'insertion dans une cathode en InSe

II-2-1-Présentation d'une micro batterie solide

Depuis quatre décennies, la crise de l'énergie à conduit les chercheurs scientifiques à essayer de trouver des nouvelles sources d'énergies encore plus efficace que ce qu'il y a jusqu'ici.
L'un des axes de recherche est la conception des microbatteries à électrolyte solide au Lithium (élément chimique qui réagit fortement avec l'eau donc de conductivité nulle dans ce milieu). De toute façon celles existantes ont leurs électrolytes liquides, ce qui induit les désavantages suivants :

a) – La température d'utilisation est limitée entre T = 0°C et T =100°C (ce sont les températures de liquéfaction et d'ébullition de la solution électrolyte.
b) – Leurs durées de vies sont limitées .Cela résulte, de la corrosion des électrodes dues aux réactions chimiques dans la solution.
c) – L'usage du Lithium comme anode dans une solution aqueuse est dangereux car il est très réactif avec tous les autres éléments ; en particulier avec l'eau et l'homme
d) – Leurs miniaturisations ne sont pas possibles. Ce qui n'aide pas à la conception des technologies électroniques de pointe tel que
Les pacemakers médicaux (Cardiaques, Paraplégie, etc. …)
Les alimentations électriques des mémoires électroniques (MOS-FET) ne permettent pas l'optimisation du courant ou de la tension, par l'association en série ou en parallèle pour certaines alimentations électriques spécifiques.

La figure 1 montre le schéma d'une batterie solide.

a)- L'électrolyte est un verre bon conducteur ionique de formule : $B_2O_3 - xLi_2O\text{-}yLiX$ (avec X = Cl^{-1} ou SO_2^{-1}) (Appelé verre borate au lithium).
b)- La cathode d'insertion des atomes de Lithium est un composé semi-conducteur lamellaire de type InSe.

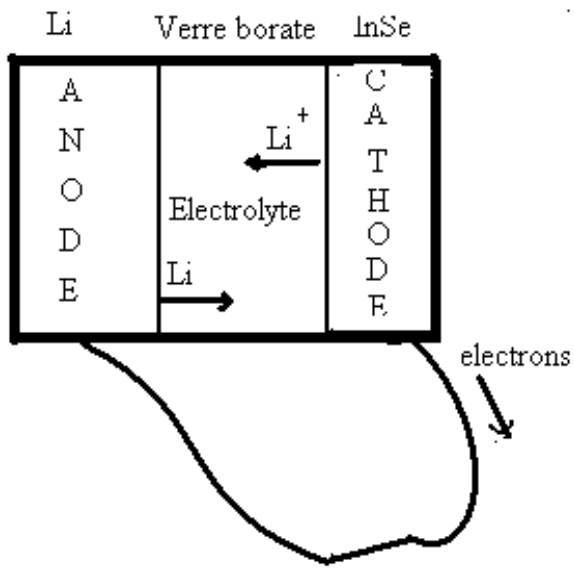
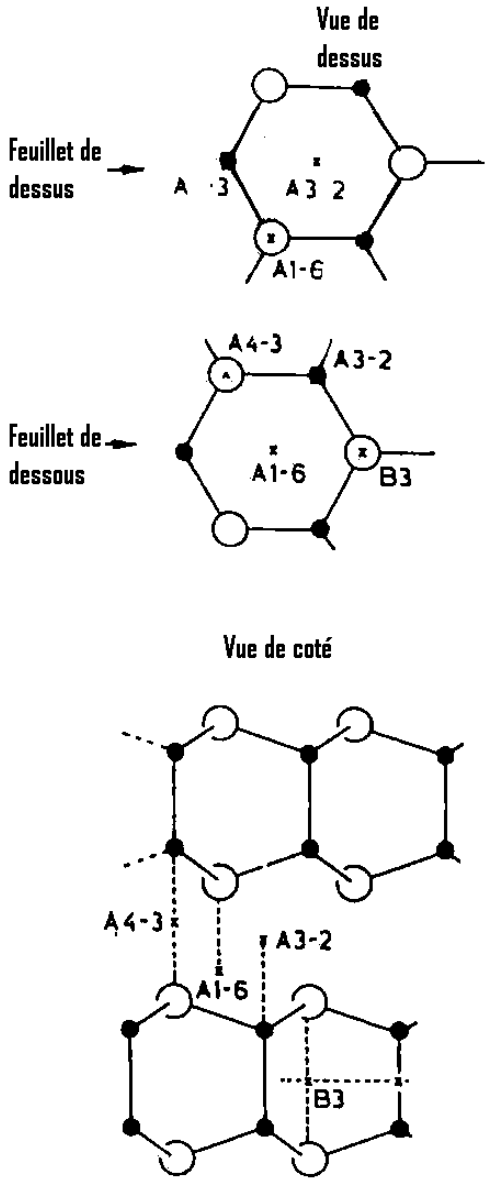


Figure 1 : Micro batteries *solide avec une cathode en InSe*

Le choix de cette espèce de matériau est guidé par les raisons suivantes :
A chaud il est possible d'insérer des atomes de Lithium dans l'espace entre les lamelles (espace de Van der Waals)
La micro batterie en fonction a deux composantes actives: l'électrolyte et la cathode d'insertion. Les atomes de lithium provenant de l'anode, sa performance est reliée essentiellement à la conductivité ionique de l'électrolyte et au processus réversible d'intercalation des atomes de lithium.
Pour l'étude effectuée par Da Costa (Réf.1) le procédé d'insertion du Lithium dans InSe est obtenu par la méthode chimique d'immersion du cristal lamellaire dans une solution de n-butylithium Hexane (**n**-C_4H_9Li) de 1,6 moles par litre.
La réaction obtenue est:

$$n\text{-}C_4H_9Li + InSe \rightarrow Li_x InSe + \tfrac{1}{2}\, n\text{-}C_8H_{18}$$

Où Li occupe dans la cathode les sites de plus bas potentiels énergétiques situés à l'intérieur de l'espace de Van der Waals (Réf.2).
Ces sites sont de type $A_{3\text{-}2,}$ $A_{1\text{-}6}$ et $A_{4\text{-}1}$ (Voir figure 2)
Evidemment les processus d'intercalations sont réversibles l'utilisation de la micro batterie) l'atome du lithium (Li) inséré dans la cathode cède son électron) qui passe dans l'anode par l'extérieur et l'ion Li^+ revient dans l'électrolyte puis un autre atome de lithium le remplace dans le processus et ainsi de suite.



Positions interstielles situeés entre deux feuillets de InSe , dans lesquelles les ions Li viennent s'insèrer lors du fonctionnement de la batterie

Fiure 2:

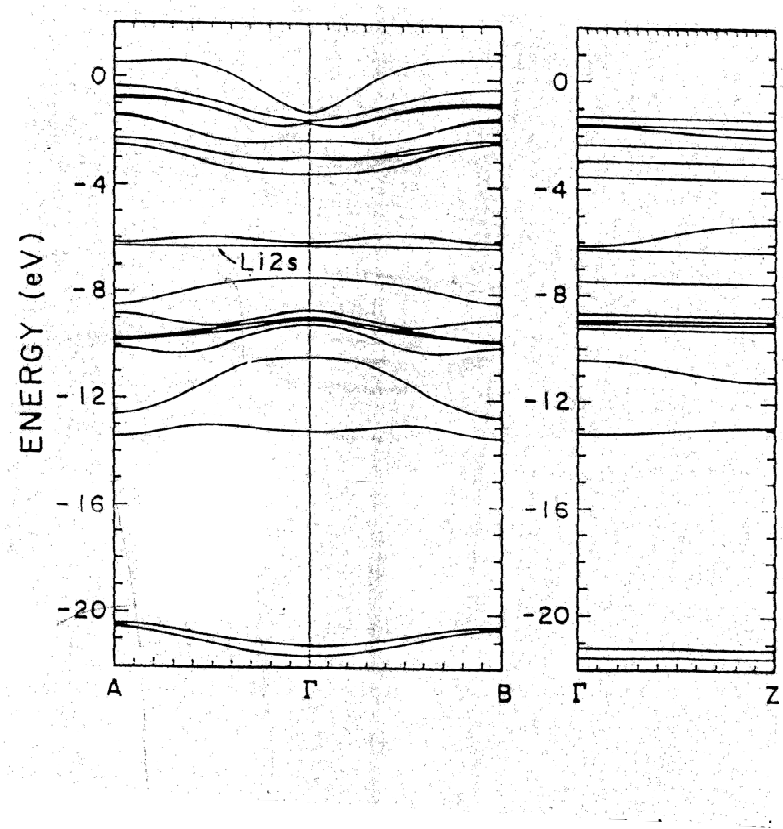


Figure 3

Figure 2 : Positions interstitielles de l'atome de lithium dans γ-InSe lorsque la batterie est en fonction.
Figure 3:Niveaux d'impuretés Li, $_{2s}$ apparaissants à cause de l'insertion des atomes de lithium.

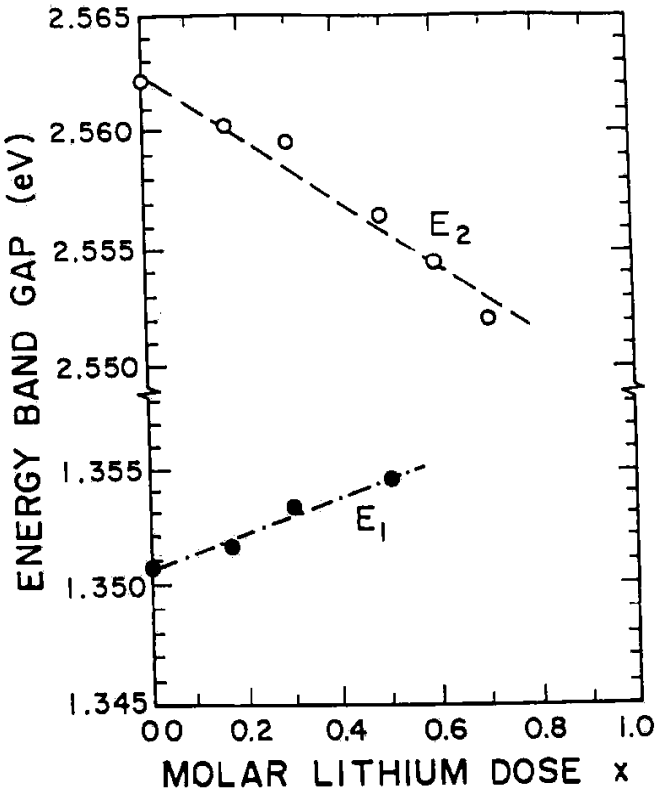


Figure 4

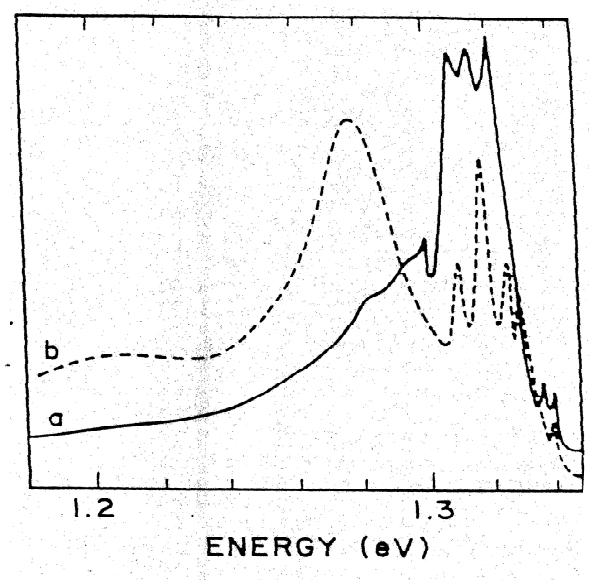


Figure 5

Figure 4 : Variations des énergies des gaps E_1 et E_2 en fonction en fonction de la proportion x du lithium inséré dans le matériau InSe.

Figure 5 : Spectre de photolumtnescence de γ-InSe avant (a) l'intercalation de lithium ; (b) après à la température de 5K et sous incidence laser d'énergie E 1.96 eV.

II-2-2- comparaison des structures de bandes électroniques de InSe pur et InSe avec des impuretés de Lithium intercalées

En se référant au chapitre 1, la structure de l'énergie électronique (en fonction du vecteur d'onde k) pour le polytype γ- InSe reste pratiquement inchangée lors de l'introduction du Lithium.
Mais le fait saillant est l'apparition des niveaux d'impuretés (Li, 2s) à E = 36 meV juste en dessous du minimum de la bande de conduction (Voir figure 3) dans la bande Interdite (E_1).
Ce fait augmente au second ordre la conductivité électronique de la cathode vers l'anode (Réf.3 et Réf.4).

De plus l'introduction du Lithium ne change pas les paramètres du réseau (distances inter feuillets et intra feuillets). La distance inter - feuillet reste égale à C = 3 A°. Et la diffusion des atomes de Lithium est aisée. La figure 4 résume l'évolution des gaps E_1 et E_2 en fonction de la proportion de Lithium dans le composé $Li_x InSe$ ($0 < x < 1$), E_1 augmente linéairement avec, tandis que E_2 diminue.
La photoluminescence (figure.5) de γ- InSe et γ-Li_x InSe confirme les résultats précédents en ce qui concerne le gap de plus bas énergie.

Quand à l'incidence de l'intercalation sur les propriétés vibrationnelles ; la courbe de dispersion des phonons pour Li_x In Se montre que les bandes sont relativement plates suivant l'axe Oz (direction perpendiculaire aux feuillets de vibration).
Cela est une conséquence de la faible interaction du Lithium et InSe. En d'autres termes, les atomes Li se déplacent facilement par diffusion entre les lamelles.
Ce qui est une très bonne caractéristique pour la micro batterie qui utilise à la fois la conduction ionique et électronique en fonctionnement

II-2-3-Conclusion :

En général, la réaction métal alcalin / semi-conducteur lamellaire a fait l'objet d'une intense activité de recherche en raison de son grand intérêt fondamental et de ses applications potentielles dans la technologie des lamellaires.

Soit du point de vue de l'oxydation des semi-conducteurs exaltée par les alcalins (Réf 5-6), soit du point de vue de l'intercalation des alcalins dans un semi-conducteur (Réf 7-8).
Ces derniers interviennent dans diverses applications telles que les micros générateurs solides (Réf 9, 10) comme dans notre cas, la supraconductivité (Réf 11) et les cellules solaires (Réf 12).
Mais dans ce cas la réaction d'insertion appelée intercalation si elle ne produit pas de décomposition chimique et de changement de phase cristalline du matériau hôte.

II-3- bistabilité Optique Induite par effet thermique sur composé lamellaire GaSe

II-3-1 Généralités :

On dit qu'un système est optiquement bistable quand pour une même intensité incidente sur un matériau, on obtient deux états de transmission stables et différents entre eux.
De plus la puissance de sortie P_s varie plus vite que la puissance incidente P_{in}.
Par ailleurs, sous certaines conditions, il existe dans la dépendance de P_s en fonction de P_{in} une hystérésis dont la largeur évolue avec les conditions expérimentales.
L'observation de la bistabilité optique peut se faire par émission lumineuse, par transmission ou par réflexion.
L'importance du phénomène est illustrée par les deux applications suivantes:

1- Dans le cas où il y a un cycle d'hystérésis, le système réagit comme une mémoire optique (figure 6-a)
En effet, partant de l'état A (Ps faible) on envoie une impulsion de lumière de puissance ΔPin qui fait transiter le système vers l'état B (Ps élevé). En l'absence du pulse, le système reste dans état de forte puissance de sortie (état C).

2- Dans le cas où il n'y a pas de cycle d'hystérésis (figure 6-b), le système est équivalent à un amplificateur de signal (comme un transistor). On l'utilise dans ce cas comme interrupteur optique : position A fermée, on applique un pulse ΔP_{in}, il passe en position ouvert B Représentation du phénomène de la bistabilité optique.

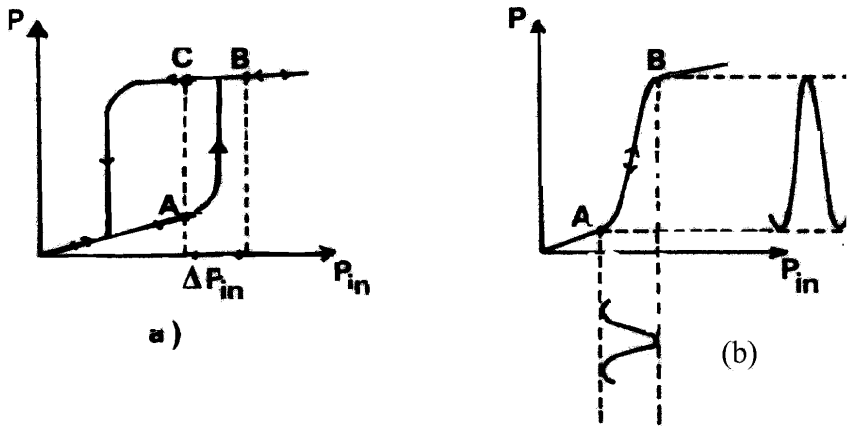


Figure 6-a *: avec cycle d'hystérésis : mémoire optique*

Figure 6-b : *sans cycle d'hystérésis : interrupteur optique (transistor*

II-3-2 Application au composé GaSe

Dans notre cas c'est en étudiant la luminescence de GaSe en polarisation parallèle à l'axe C que l'on a mis en évidence le phénomène de bistabilité optique induite par effet thermique.

A température ordinaire, un échantillon de GaSe est éclairé sur la tranche (parallèlement aux lamelles) par la raie laser rouge (σ = 15454 cm^{-1}) d'un laser à krypton dont on met le champ électrique parallèle à l'axe C (Voir figure 7).On a relevé les spectres de photoluminescence pour différentes puissances incidentes excitatrices P_{in}. La figure 8 représente les rendements de luminescence pour une température initiale de l'échantillon T = 296 K

La figure-10 met en évidence l'influence de la température initiale de l'échantillon sur le phénomène. Dans l'expérience, la raie excitatrice (σ = 15454 cm^{-1}) correspondant à une énergie inférieure à celle du maximum d'absorption. Les flux incidents varient de 2 à 50 kW cm^2.

On constate que l'intensité intégrée sur toutes les longueurs d'onde de la luminescence est multipliée par 300 quand on double la valeur de l'intensité incidente
(Elle passe de 100 à 200 mW)
L'existence de ce comportement peut s'expliquer par un effet thermique.
Les paramètres optiques de GaSe (L'indice optique et le coefficient d'absorption) dépendent fortement de la température.
En effet, l'énergie entre dans le matériau et se dissipe en chaleur (créations de phonons) la température de l'échantillon augmente, le front d'absorption se déplace vers la raie excitatrice, le cristal devient plus absorbant.

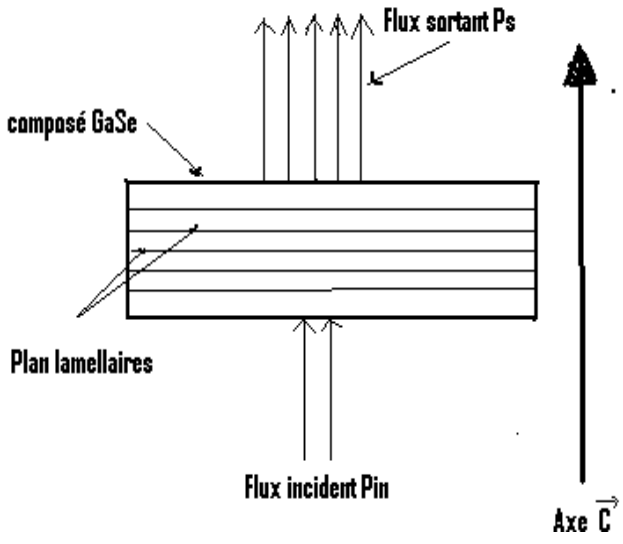


Figure 7

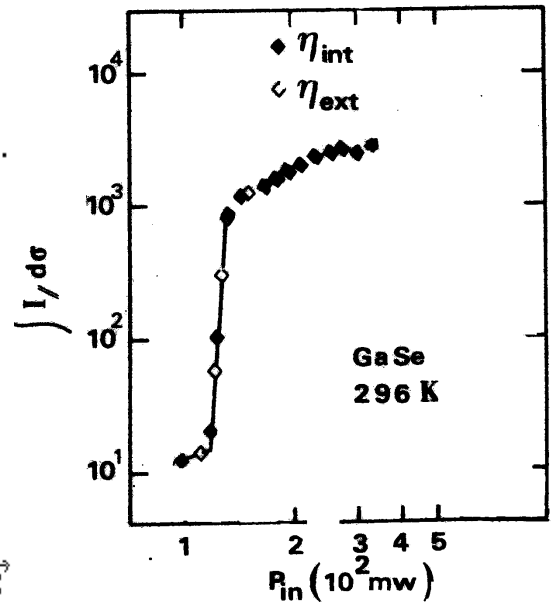


Figure 8

Figure 7 : Eclairement de la tranche perpendiculaire aux lamelles. Le flux sortant Ps varie suivant le flux incident mais, il lui est inférieur
Figure 8 : Rendement de luminescence à T = 296 k en fonction de la puissance incidente du faisceau laser.

Si la température initiale de l'échantillon est plus basse, le front d'absorption est plus éloigné en énergie et plus raide. Il faut donc plus de puissance pour déclencher le phénomène (Voir figure 9)
La figure 10 montres des cycles d'hystérésis complets pour un échantillon de GaSe

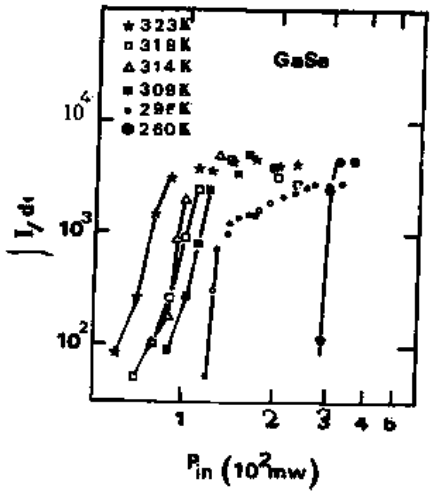


Figure 9

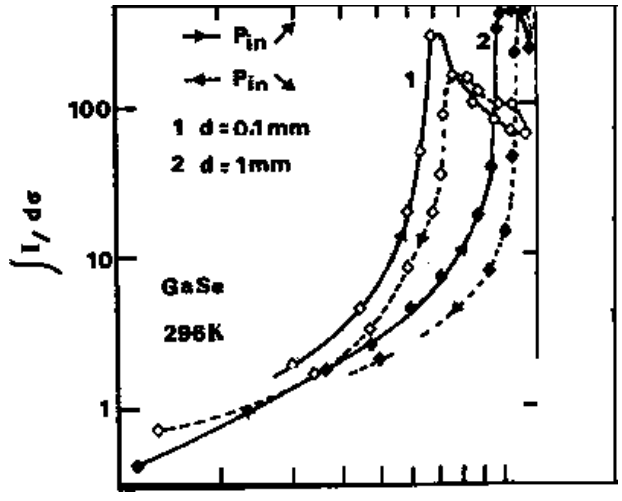


Figure 10

Figure 9 : influence de la température sur la variation du rendement de photoluminescence avec la puissance incidente Pin
Figure 10 : cycles d'hystérésis complets pour un échantillon de GaSe obtenu par la variation du rendement de luminescence en fonction de la puissance incidente pour une température T = 296 K et pour deux régions d'épaisseurs différentes

II-3-3 CONCLUSION

L'interprétation du phénomène de bistabilité optique a pu être faite sur des corps anisotropes uniaxes, grâce à l'étude des variations des constantes optiques avec la température (Thèse de Piccioli)
Si le phénomène en lui même est important pour les applications que l'on peut en tirer (amplificateur optique, interrupteur optique ....) malheureusement quand, il est induit par un effet thermique ; les temps de transitions entre les régions de fortes et de faibles absorptions sont relativement long.
La comparaison avec le calcul montre que l'échantillon initialement à 50 C passe de 77°C à 240°C en 1,5 s quand la puissance incidente augmente (Aller) ,alors que , lorsque l'on diminue la puissance (Retour), il voit sa température passer de 126,5° C à 57,5°C en 1,75 s.
Il est possible d'améliorer les performances du phénomène observé. Pour cela, il faut envisager de travailler à basses températures (Flancs d'absorptions plus raides) avec une source laser dont la longueur d'onde serait accordée au moyen de la pression hydrostatique appliquée sur l'échantillon.

II-4-Diodes lasers de composé de base GaSe

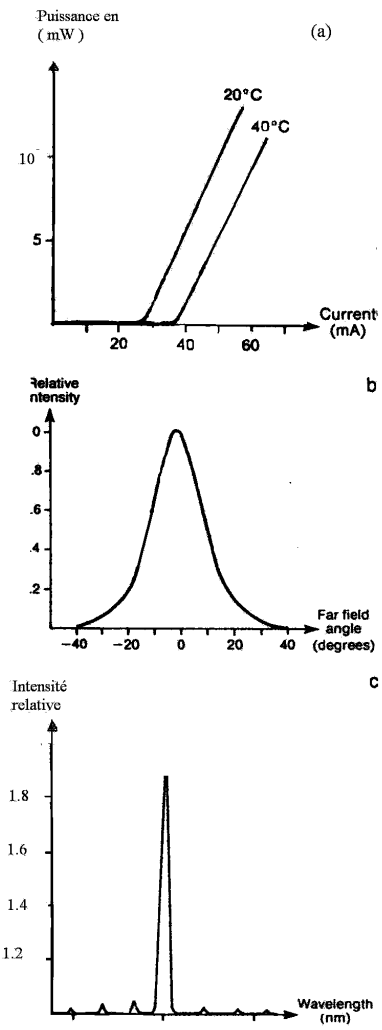
II-4-1 Introduction

Ces dernières années, les convertisseurs optoélectroniques et électro-optiques jouent un rôle grandissant dans l'électronique high-tech et grand public (Fibres optiques, micro - chirurgie, les systèmes audio - vidéo ...etc.)
Dans ce cadre les semi-conducteurs lasers tel que GaSe ou l'hétéro-structure $Ga_x In_{(1-x)}Se$ peuvent être choisi pour leurs caractéristiques supérieures comme émetteur de lumière cohérente et directive.
Caractéristiques qui se résument, aussi, à leurs petites tailles, leur bon rendement (Opto-électrique) qui peut aller jusqu'à 95 %, la possibilité de moduler l'émission laser avec le courant de pompage
Leurs constructions simples (qq. microns) et le pompage optique assuré par un courant électrique rend les lasers semi-conducteurs compatibles avec les circuits intégrés de l'électronique, avec les dispositifs de l'optique intégrée et avec les lignes de fibres optiques.
Quand au semi-conducteur lamellaire GaSe il émet de la lumière laser à la longueur d'onde de 590 nm. Cela a été possible grâce à sa croissance par la méthode M.B.E qui permet d'avoir une grande pureté chimique et une bonne structure microcristalline.
La facilité du clivage des lamelles de GaSe permet une bonne homogénéité optique.
La figure 12 montre le schéma d'une diode laser en GaSe avec toutes les caractéristiques de fonctionnement .L'amplification est de l'ordre de 10^5 cm^{-1}avec un champ électrique perpendiculaire aux lamelles.

II-4-2 Conditions physiques pour l'émission laser

II-4-2-1 jonction p-n non polarisée

La distribution des porteurs de charge d'une jonction p-n non polarisée est montrée à la Figure13. Les impuretés de type donneur d'électrons Nd sont majoritaires à droite et minoritaires à gauche de l'homo jonction. Le contraire se produit pour les impuretés de type accepteur Na.
Si toutes les impuretés Na et Nd sont complètement ionisées, la conductibilité est du type p = Na-Nd à gauche de la jonction et elle est de type n= Nd-Na à droite. Dans une mince couche de la zone de transition où les donneurs se compensent Na ≈ Nd la conductibilité est intrinsèque
Le diagramme d'énergie, dans l'espace, de la jonction est montré dans la Figure 14. Le niveau de fermi étant le même dans toute la jonction Fn=Fp=F



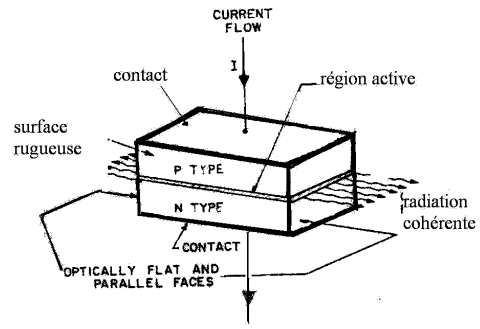


Figure 1: Structure de base d'une diode laser GaSe

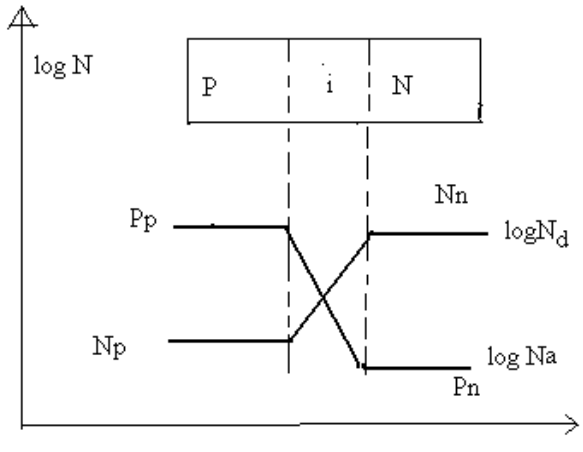
Figure 2

-(a)- Puissance lumineuse en (mW) , en fonction du courant d'injection (en mA) pour deux températures différentes 20°c et 40°c

-(b)-L'intensité lumineuse(mW) en fonction de l'angle de divergence du faisceau lumineux.

-(c)-L'intensité lumineuse (mW)en fonction de la longueur d'onde(nm) du rayon laser. La monochromaticité est de l'ordre de 10^{-5}

Figure 12: Caractéristiques d'une diode laser en GaSe



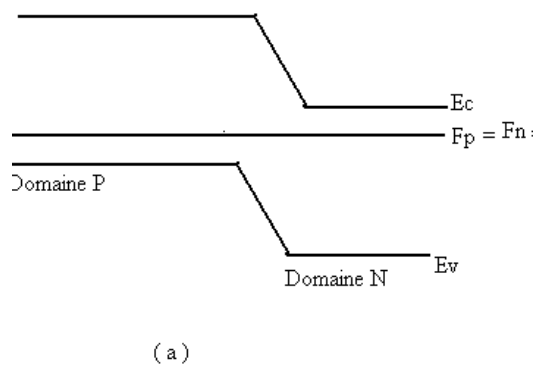


Figure 13 : Jonction p-n non polarisée **Figure 14 :** diagramme d'énergie correspondant

II-4-2-2- jonction polarisée : injection des porteurs de charges

1-Semiconducteur GaSe non dégénéré : dopage Na et Nd moyen**.**

Si on applique une tension continue U à la jonction tel que indiqué à la figure 15, les concentrations à l'équilibre demeurent les mêmes. Mais la jonction sera traversée par

un courant de charges dit direct. Les trous (venant de la batterie) passent alors de la région p dans la région n et les électrons (de la batterie) de la région n dans p.
Ces deux types de porteurs se recombinent avec les porteurs majoritaires de ces deux régions.
Comme la durée de vie de la recombinaison est finie devant la durée de diffusion des porteurs, il apparaît à la jonction une zone mince quasi neutre de forte conductivité .Ce qui est le principe de l'injection
La structure des bandes électroniques (Voir figure 16), lors du passage du courant (état hors d'équilibre) se déforme, de façon que le niveau de Fermi Fp dans la région p(à gauche) et le niveau de Fermi Fn (à droite) ne sont plus les mêmes. (Voir ref.13).

En effet, au moment de l'excitation (hors équilibre), les électrons et les trous se trouvant respectivement dans les bandes, séparées, de conduction et de valence ont des durées de vie finies dans ces bandes.
Pendant cette durée de vie l'équilibre thermodynamique n'existe pas. Mais si dans le gaz d'électrons et dans le gaz de trous, pris séparément, il s'établit au cours d'un temps inférieur à la durée de vie des porteurs dans leurs bandes, des états individuels de quasi-équilibre de type Fermi, si la température est la même dans tout le système.

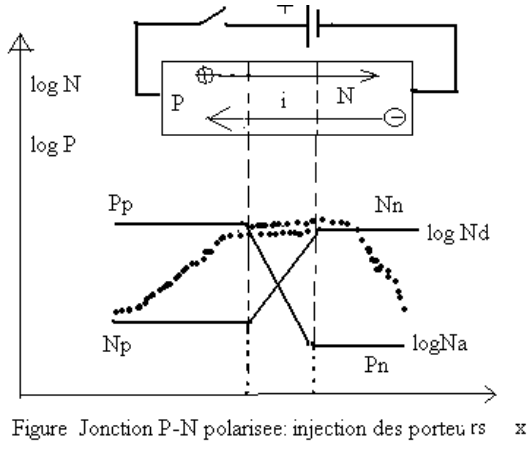
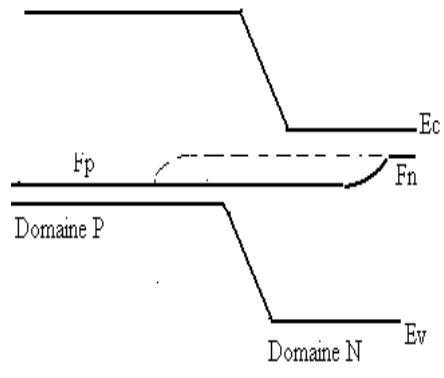


Figure Jonction P-N polarisee: injection des porteurs



(b)

Figure 15 *: Injection des porteurs (Polarisation)* **Figure 16** *: Quasi- niveaux de Fermi dans une jonction p-n non dégénérée avec injection de porteurs injectés*

Les gaz n'étant pas en équilibre mutuel, on peut définir un quasi niveau de Fermi Fn pour les électrons dans la bande de conduction et un quasi niveau de Fermi Fp dans la bande pour les trous dans la bande de valence.
La justification de cette hypothèse est du au fait que le temps de thermalisation (0,1 ps) des électrons dans la bande de conduction de certains semi-conducteurs est de trois à quatre ordre de grandeur plus petit que le temps de thermalisation inter bandes (1 à 10 ns) du coté n.

Fn augmente pour se rapproché de la bande de conduction Ec par contre Fp diminue pour se rapproché de la bande de valence dans la jonction..
L'écart entre eux est : Fn-Fp = eU, U est la tension de la batterie
Cette déformation reste insuffisante pour avoir $F_n > E_c$ et $E_v > F_p$.

L'insuffisance est reliée au dopage qui doit atteindre une certaine valeur fixée, qui dépend de GaSe par ces caractéristiques Le pompage optique n'aura pas lieu donc pas d'effet laser.

2-Semi-conducteur GaSe dégénéré: fortement dopé Na et Nd

Pour qu'il ait pompage optique par injection de porteurs de charges électriques, c'est à dire une situation hors d'équilibre thermodynamique, dans la zone de jonction p-n, le niveau de Fermi Fn des électrons n et le niveau de Fermi Fp des trous p sont différents
On se retrouve dans le même cas que précédemment, mais à cause du dopage très fort, le décalage entre les deux niveaux de Fermi c'est à dire Fn-Fp doit être supérieur au gap Eg (Fn-Fp > Eg)et les photons émis ont des énergies hw , telles que Fn-Fp > hw > Eg (Voir figure17).

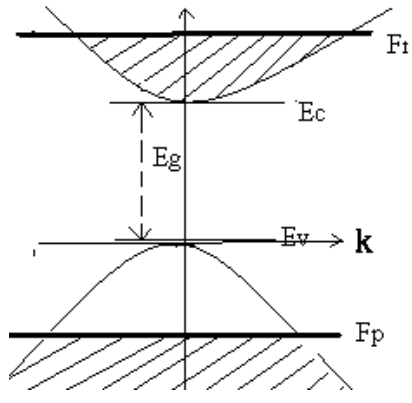


Figure 17 : *Distribution inversée des électrons dans un semi-conducteur mono vallée.*

A l'équilibre (avant injection de courant) le niveau de Fermi est le même dans le cristal de la diode. E_f est au dessus du minimum de la bande de conduction dans la zone n et au dessous du maximum de la bande valence dans la zone p (Voir figure 18-a). Ces conditions imposent que le semi-conducteur soit dégénéré $E_F \geq Eg + 5KT$.
Dans la pratique il faut doper le cristal par des impuretés n
A l'injection du courant, la structure de bande électronique se déforme
(Voir figure 18-b) de façon que la largeur de la zone de transition active où la condition d'inversion de la population Fn-Fp $\geq$ Ec -Ev =Eg peut-être notablement supérieure à la largeur technologique de la jonction (Zone en pointillé)
Pour le semi-conducteur lamellaire GaSe qui a les caractéristiques suivantes :
(Voir thèse de Piccioli pour les données)

Eg = 2,1 eV le gap d'énergie à la température T = 300 Kelvin.

Ed = niveau donneur des électrons du aux impuretés et situé à 20 meV au dessous de

Eg. $m^*_{//} = m_\perp^* = 0{,}11\ m_e$ ou m_e masse des électrons libres.

Quand à $m^*_{//}$ et $m^*_\perp$ masses effectives (dues au potentiel cristallin qui est ici anisotrope) respectivement celles des électrons dans le plan des lamelles et perpendiculaires aux lamelles.
A partir de ces données on peut estimer la concentration minimale des atomes impuretés donneurs des électrons dans la zone de type n pour que le semi-conducteur soit dégénéré donc émetteur de lumière laser.

$$n = \frac{1}{[3\pi^2 h^2]^{3/2}} \times \frac{2\,m^*_e}{(E_f - E_g)^{3/2}} \qquad (1)$$

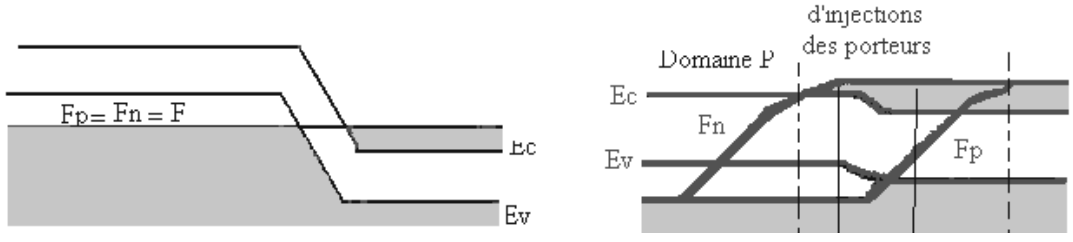
$$\text{Et} \quad n = N_d \times \frac{1}{2\exp[(E_f - E_g - E_d)/kT]} \qquad (2)$$

Calculé à partir des niveaux donneurs E_d

L'égalisation des deux relations, nous donne la concentration des impuretés à introduire par dopage :

$$N_d = 2\,N_C \times \frac{(E_f - E_g)^{3/2} \exp\,[(E_f - E_g)/kT]}{3\,\pi^2} \times \exp(E_D/kT)$$

$$\text{Avec } N_c = 2\left(\frac{m^*_{\perp}\,kT}{2\pi h^2}\right)^{3/2}$$



(a) (b)

Figure 18 : *Quasi-niveaux de Fermi dans une jonction p-n dégénérée : a) en l'absence de porteurs injectés ; b) avec injection de porteurs. Les régions hachurées sont remplies d'électrons.*

Pour un semi-conducteur en début de dégénérescence $E_f - E_g = 5KT$

Dans ce cas :

C'est à partir de $n = 2{,}7 * 10^{19}\ e^-/\ cm^3$ que GaSe devient dégénéré et permet l'émission laser sous tension électrique.

II-5- Cellules photovoltaïques en couches minces de chalcopyrite $In(Ga)Se_2$ (Couches fabriquées à partir des précurseurs InSe et GaSe)

II-5-1-Structures hétérogènes du composé chalcopyrite (Voir Ref.14)

La réaction entre la vapeur de sélénium et un alliage métallique est un atout majeur pour la réalisation des couches minces semi-conductrices destinées à la fabrication des cellules photovoltaïques. Dans une croissance standard en deux étapes de ces couches absorbantes, on abouti à des structures hétérogènes.
Ce qui est un inconvénient insurmontable. Cela est du à la différence du taux de réaction entre les séléniures binaires, car il y'a formation de deux phases distinctes dans le massif. Dans notre exemple il s'agit de $CuInSe_2$ et $CuGaSe_2$.
Dans ces structures hétérogènes la plus part des atomes de gallium sont localisés au fond de la couche mince, ce qui induit que le gap d'énergie de l'absorbant, dans la région active de la cellule solaire, est égal à Eg = 1 eV. En conséquence, la d.d.p en circuit ouvert de la cellule est en dessous de 500 mV

II-5-2-Recherche d'une base scientifique pour la fabrication des couches homogènes

Pour surmonter ce problème, une étude de recherche pour l'établissement d'une base scientifique pour la fabrication des couches homogènes s'avère nécessaire dans le but d'augmenter la valeur du gap d'énergie des couches de $CuIn\ (Se, S)_2$ et $Cu\ (In, Ga)\ Se_2$ a été établie.
Cette étude est basée sur l'incorporation des atomes de soufre et de gallium (S et Ga) dans ces deux phases séparément.
A la base on synthétise des couches de $CuInSe_2$ avec un processus de croissance en deux étapes.
On part de l'hétérostructure du précurseur InSe / Cu / GaSe évaporée à basse température autour de 200 °C, suivie d'une autre étape à haute température 550°C dans la vapeur de sélénium pendant 60 minutes. Les qualités cristallines améliore de ces couches.

a)-Fabrication des couches de $CuIn\ (Se,S)_2$

Une fois $CuInSe_2$ crée, on passe à l'incorporation du soufre (S) qui réagit Thermiquement pour l'obtention d'une croissance du gap de l'énergie des nouvelles couches relativement homogènes de $CuIn\ (Se, S)_2$ absorbantes.

b)-Fabrication des couches de $Cu\ (In, Ga)\ Se_2$

On peut procéder autrement pour l'incorporation du gallium :
On étudie sa réaction dans l'hétéro-structuré (InSe \ Cu \ GaSe). (Voir figure 19).

Celui-ci réagit avec la vapeur de sélénium pour produire des films homogènes de Cu (In, Ga) Se_2 avec potentiellement une modification du gap d'énergie et sous des conditions de croissances optimisées.
Pour pouvoir obtenir des couches homogènes du chalcopyrite Cu (In, Ga) Se_2, on utilise toutes les permutations possibles des précurseurs (hétérostructures) contenant le gallium, c'est-à-dire :

Cu/ InSe / GaSe ; InSe / Cu / GaSe ; GaSe/ Cu/ InSe ; Cu / GaSe / InSe ; InSe/ GaSe / Cu et enfin GaSe/ InSe / Cu) et à chaque fois le précurseur est évaporé thermiquement sur un substrat Mo / Verre porté à une température de 200°C.

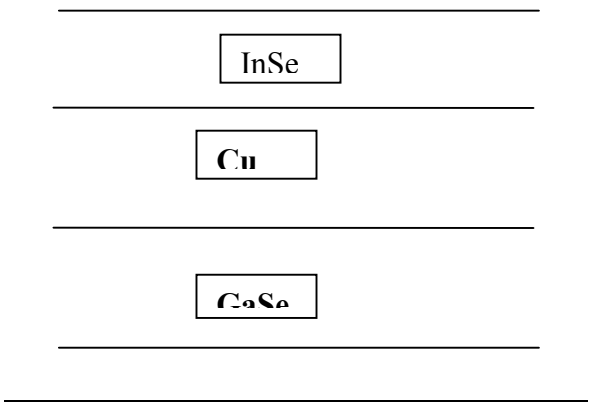


Figure -19

Les analyses XRD et SEM révèlent que les propriétés morphologiques sont influencées par l'ordre du placement des composés InSe, GaSe et l'élément Cu.
XRD montre qu'il y a formations partielles aussi bien de $CuInSe_2$ que des phases binaires tel que: CuSe; GaSe et InSe. Après la sélénisation on obtient des couches de composition variable $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$. XRD montre qu'il y a le composé $CuInSe_2$ sur la surface du CIGS et du gallium en augmentation au contact du substrat Mo.

II-5-3- Résultats

Les principaux résultats auxquels on a abouti suivant les études respectives effectuées sont :

1)- Les couches ultraminces de grandes qualités cristallines de $CuInSe_2$ sont produites avec un processus en deux étapes de croissance :

Une croissance sur un substrat de verre par réaction chimique entre Cu et les couches minces d'In_xSe_y déposées par évaporation à la température de 200°C.
Puis elle est suivie d'une autre réaction à haute température (550° C) pendant 60 minutes avec l'élément sélénium vaporisé (Voir Figure 20).

L'usage de ce dernier, améliore notablement les caractères structuraux de ces couches comparativement au processus standard dans lequel on utilise plutôt l'alliage Cu \ In. L'étude par S.E.M révèle la présence des domaines cristallites de taille moyenne supérieure à 1µ.

XRF révèle assez amplement un matériau de qualité avec une composition uniforme en profondeur.

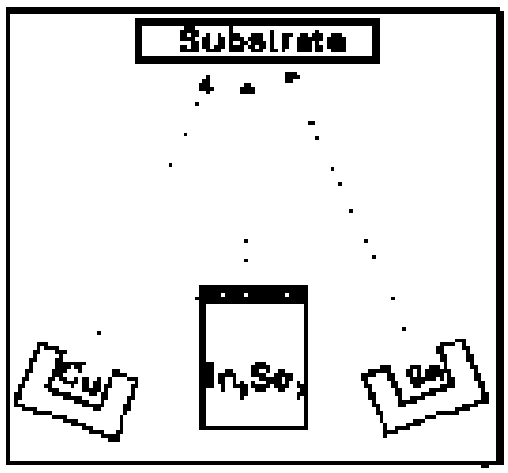


Figure -20

2) – Dans le but de modifier la structure du gap d'énergie, CuIn (Se, S)$_2$ est produit par diffusion à l'état solide du soufre (S) à l'intérieur des couches de CuInSe$_2$. Le degré d'incorporation du soufre est contrôlé en plaçant l'élément Se aux environs proches d l'échantillon, tandis que le soufre (S) est éloigné à plus de 20 cm de ce même échantillon et dans la direction du flux du gaz d'argon qui lui sert de transporteur. Et cela pour éviter la rediffusion du sélénium (qui est très volatile en contact de l'échantillon.

L'étude par S.E.M indique une légère augmentation de la rugosité de la surface de l'échantillon après la sulfuration. XRF montre qu'a l'intérieur de CuIn (Se, S)$_2$ le rapport Cu \ In est presque uniforme et une augmentation de la densité de soufre à la surface.

3)- Pour arriver à produire des couches homogènes de Cu(In,Ga) Se$_2$, on prend au départ différentes hétérostructures (Cu InSe \ GaSe , InSe \ Cu \ GaSe , GaSe \ InSe \ Cu , Cu \ GaSe \ InSe , InSe \ GaSe \ Cu , et GaSe \ InSe \ Cu) comme précurseurs . Puis on les fait évaporer à une température proche de 200 °C.

L'étude par S.E.M. et X.R.D. révèle des morphologiques qui sont influencées d'une manière significative par l'ordre dans lequel sont disposés les composés InSe, GaSe et l'élément Cu dans le précurseur.

X.R.D. montre la formation partielle de CuInSe$_2$ aussi bien que celle des binaires CuSe, InSe et GaSe. En conséquence on expose le précurseur à la vapeur de sélénium à la température de 550 °c pendant 60 minutes.

Les conditions expérimentales, lors des étapes de formation des précurseurs, influences considérablement les propriétés d'adhésion de ces couches quaternaires.

L'analyse X.R.D. révèle la présence d'une structure homogène de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$.
Cela suggère que la surface des couches absorbantes (CIGS) contient uniquement $CuInSe_2$ et que la quantité de gallium augmente régulièrement à l'approche du contact en molybdène
Dans le but d'étudier le comportement de la diffusion du gallium en détail, des structures identiques de Mo \ InSe \ Cu \ GaSe sont évaporées.

La température du substrat durant le dépôt de InSe et Cu est maintenu à 200 C , tandis qu'elle varie de 200 c à 400 c lors de la déposition de GaSe.
Ces structures de même précurseur sont séléniées simultanément dans une vapeur de sélénium à 550°C pendants 60 minutes.
Cette étude révèle une amélioration notable de la qualité cristalline des couches de $Cu(In, Ga)Se_2$ en augmentant la température de déposition de GaSe .
Pour des températures supérieures ou égales à 300°C, les couches produites sont denses et uniformes.
L'analyse X.R.D. montre que l'incorporation de gallium est homogène dans le réseau de la chalcopyrite.
Les mesures de transmissions et réflexions optiques montrent la variation de la valeur de la largeur de la bande interdite en fonction de la concentration du gallium (suivant la loi de Vegart)
Si on désigne par x le rapport atomique tel que : x = N (Ga) \ N (Ga+In) N : concentration atomique de l'espèce, alors la relation mathématiques qui relie la largeur du gap E_g à x est :

$$E_g(x) = E_1 + (E_2 - E_2 - b)\,x + b\,x^2$$

L'analyse X.R.F. confirme l'existence d'une seule phase de $Cu(In ; Ga)Se_2$.
Ces résultats, indique en premier lieu, que la température de déposition de GaSe détermine le comportement diffusif du gallium durant le processus de sélénisation. Par contre la position de la tranche de GaSe dans la tri-structure n'a aucune influence sur ce caractère.

4)- La température de sélénisation est un autre paramètre critique qui influence la qualité des couches de Cu (In, Ga) Se_2 et leurs orientations. On s'attend à une meilleure qualité quand la température augmente.
Cela se reflète par la diminution de la largeur des raies de diffraction. Ce qui implique une augmentation de la taille des cristallites. De même l'orientation préférentielle des cristaux est influencée par la température de sélénisation. Entre 200 °C et 400 °C (basses températures), ils s'orientent suivant (112), tandis qu'elle est un mélange de directions à 500 °C.

Pour des températures plus grandes ; il y a augmentation d'une orientation préférentielle. On peut ainsi établir une température de sélénisation qui optimise une orientation donnée.

5)- On peut fabriquer des cellules solaires optimisées avec des couches de $CuInSe_2$, Cu (In, Ga) Se_2et CuIn $(Se, S)_2$. Les caractéristiques I (V) de ces films sont assez différentes.

Les D.D.P. en circuit ouvert sont limités à 500 mV et l'efficacité de conversion à 8% pour les dernières couches. Il en résulte que la diffusion thermique du soufre dans les couches de $CuInSe_2$ n'augmente pas leur bande interdite.
Par contre, l'hétéro-structure Cu (In, Ga) Se_2 / Cds /ZnO a une conversion supérieure à 10 %avec une D.D.P. en circuit ouvert légèrement plus grand que 500 mV. Et cela est une conséquence de l'homogénéité de l'incorporation du gallium. Les mesures d'efficacités quantiques indiquent une augmentation de la bande interdite de 1eV à 1,15 eV après incorporation.
En conclusion, il a été démontré avec une reproduction des résultats que le processus de déposition en deux étapes peut être utilisé pour obtenir des couches d'alliages quaternaires monophasés avec une augmentation de la valeur interdite donc aussi du rendement
Les résultats les plus récents (Voir l'article de G.Gordillo, C.Calderon de juin 2005**)** avec des couches de Cu (In, Ga) Se_2 l'efficacité de conversion photovoltaïques est de 18.8 % La cellule solaire étant constitué de la structure : Mo / Cu (In, Ga) Se_2 / CdS / ZnO. Réf.4.

CHAPITRE II

1)- M.Balkanski, C. Julien and J.Y. Emery, J.Power Sources, 26,615 (1989).

2) - E. Kraniotis, C. Julien and M.Balkanski, NATO ASI Series E 101 (Martimes Nijhoff Pub., Amsterdam, 1985), pp.475.615 (1985).

3)- F.Bloch, Z.fur Phys., underline 52, 8555, (1928).

4)- E.Clémenti, C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data tables, 14, 177-478,(1974)

5)- R.MIRANDA, Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorbtion, edsH.P BONZEL, A.M BRADSHAW.G ERTL, ELSEVIER, Amsterdam 51989) 425.

6)- H. ARAGHI-KOZAZ, G. BROJERDI, M. BESANCON, P.DOLLE, J. JUPILLE, Surfr. Sci. 251/252 (1991) 1091.

7)- F.SOHUSHI, W.JAEGERMANN, C. PETTENKOFER; B. A. PARKINSON, Langmir (1989) 439.

8) – A.SHELLENBERGER, R.ScLACHF, C.PETTENCOFFER, W. JAEGERMANN, Solid. State Ionics 66 (1993) 307.

9)- F.A.LEVY, Ed Intercaleted Layer Materiels (Reidel, Dordech, (1977).

10)- M.S WHITTINGHAM, in : Intercalation Chemistry, eds M.S WHITTINGHAM and A.J.JACOBSON 5 Academy Press , New-York, (1982).

11) – R.B. SOMOANO, V.HADEK, A. REMBAUM, S. SAMSON and J.A. WOOLAM, J.Phys. Chem. 62 (1975) 1068.

12) - W. JAEGERMANN, in: Photoelectro-chemistry and Photovoltaic of Layered Semiconductors, ed. A.Aruchamy (Kluwer, Dordrecht, 1962).

13) – Livre: Lecons d'électronique Quantique M.KARLOV. Ed. Mir MOSCOU.

14) - G. Gordillo, C.Calderon, W. Bolanos and E.Romero.
Department de Fisica, Universidad Nationnal de Colombia, Bogota. 12-15 juin 2003

CHAPITRE-III-

Croissance des semi-conducteurs lamellaires III-VI en couches minces par la méthode d'Epitaxie par Jet Moléculaire (M.B.E)

III-1-Croissance M.B.E

III-1-1-Epitaxie par Jet Moléculaire E.J.M ou Molécular. Beam.Epitaxy soit M.B.E en anglais

III-1-2 Condition de croissance :

III-2-Hétérostructure des composés III–VI sur des substrats tridimensionnels (en silicium)

III-3-Théories Raman

III-3-1 Approche classique Raman: Analogie électrodynamique

III-3-2 Théorie quantique Raman :

III-4 Théorie de la photoluminescence:

III -5- Dispositifs expérimentaux

III-5-1 Dispositifs expérimentaux de l'analyse Raman :

III-5-2- Dispositifs expérimentaux de la photoluminescence :

CHAPITRE-III-

Croissance des semi-conducteurs lamellaires III-VI en couches minces par la méthode d'Epitaxie par Jet Moléculaire (M.B.E)

III-1-Croissance M.B.E

III-1-1- Epitaxie par Jet Moléculaire E.J.M ou Molécular .Beam.Epitaxy soit M.B.E en anglais :

Les couches minces (de 40A° à 2000A° et plus) ont été crées par la méthode E.J.M (Epitaxie par Jet Moléculaire en français) ou M.B.E: (Molécular Beam Epitaxy en anglais).

Une fois fabriquées, leurs caractérisations s'effectuent ex situ par diffraction et surtout par la spectroscopie optique Raman.
La chambre de croissance M.B.E est un système ultravide destinée à recevoir essentiellement (Voir figure 1) :

1)- Les différentes cellules d'effusions pour l'évaporation des éléments métallique III (Ga, In …) sous forme atomique et les éléments VI (Se, Te…) sous forme moléculaire (1) et (2).
2)- Le substrat qui doit lui aussi être chauffé resté en rotation lors de la croissance.
Les substrats utilisés sont les massifs de type (Si, InSe, GaSe) crûs par la méthode de Bridgman (3).
3)- Des moyens d'analyse in situ, pour la caractérisation en cours de croissance, par la diffraction en surface (RHEED), et aussi XPS et Auger

III--1-2 Condition de croissance :

III--1-2-1- Technique des trois températures :

Pour l'essentiel, la méthode M.B.E s'appuie sur la technique des 3 températures. Celle de l'élément VI (Se), T_6, de l'élément III (In), T_3, et celle du substrat Ts.
En effet, un processus épitaxial met en jeu un substrat solide monocristallin de silicium (InSe, GaSe). Ainsi la croissance des composés III-VI et régie par la règle des trois températures. (Voir figure 2).
La source de l'élément III, est portée à une température T_3 plus élevée que celle de l'élément VI (T_6). Le substrat est porté à une température intermédiaire T_S ? telle que
$T_3 > T_s.> T_6$.
Cette disposition empêche la réévaporation des atomes de l'élément III (In ou Ga) car
$T_3 > T_s$ qui, au contraire, se condensent sur le substrat en consommant la quantité de sélénium (Se) stœchiométrique nécessaire.

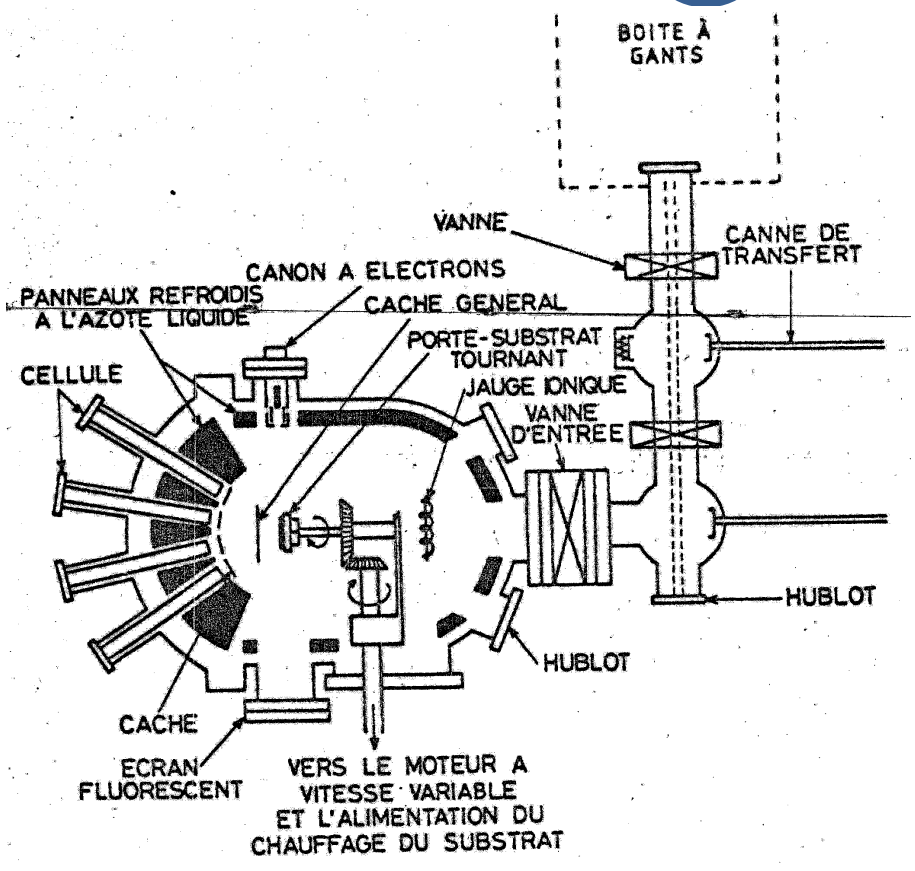


Figure 1 *Bâti de dépôt par jets moléculaires MBE 2300 constitué des éléments suivants : cellules d'évaporation des atomes de Se, Ga, In et Sn. Le porte substrat, la jauge ionique*
Et les panneaux cryogéniques.

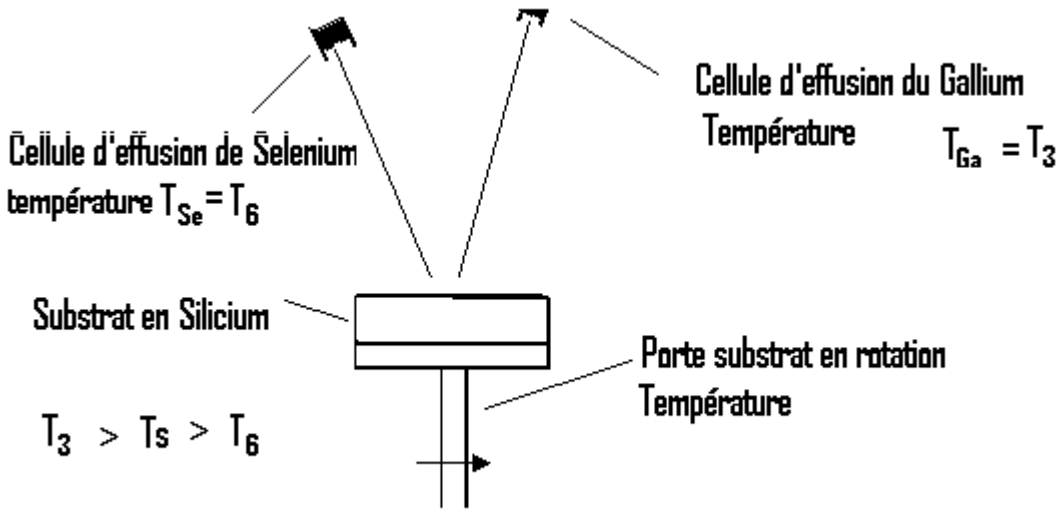


Figure 2:*Schéma montrant la technique des trois températures entre les cellules d'effusions et le substrat.*

La condition Ts $> T_6$ empêche la condensation de l'élément VI en excès.
L'explication de cette technique à été donné par Günter en 1958. Il s'appuie sur l'idée que la pression de vapeur de l'élément VI est plus grande au dessus de sa phase solide pure qu'à la surface du composé (III-VI). Et inversement pour les éléments métalliques III.

III--1-2-2- Le système ultravide : (Voir figure 2)

La chambre M.B.E doit être purifiée au maximum pour obtenir des couches minces avec une stœchiométrie de très bonne qualité. Pour cela on crée un vide inférieur à 10^{-10} torr. Le pompage s'effectue en plusieurs étapes :
- Un pompage primaire ($p > 10^{-3}$ Torr) assuré par une pompe à membrane et des pompes à sorption refroidies à l'azote liquide.
- Un pompage secondaire ($P < 10^{-10}$ torr) assuré par la combinaison des pompes ioniques et des pompes à sublimation de titane.

L'ultravide ($P \leq 10^{-10}$ torr) est atteint après un étuvage de l'enceinte sous caisson chauffant à une température de 180° C pendant 72 heures.
Pour la mesure des flux des espèces, lors de la croissance dans l'environnement du substrat, cela se fait par la mesure du vide résiduel.
La mesure du vide résiduel se fait à l'aide d'une jauge Bayard Alpert pour des pressions inférieures à 10^{-4} Torr. Pendant la croissance, le vide est maintenu par cryopompage sur des panneaux refroidis à l'azote liquide, cela permet le piégeage des espèces volatiles comme le sélénium (qui est un élément des couches minces en excès) et assure un environnement propre autour de l'échantillon.
- les cellules d'évaporation sont de type ABN 125 Riber. La température des sources est mesurée à l'aide de thermocouples W-Re à 50 % W – Re 26 % placé à la base du creuset et vélies à des régulateurs qui stabilisent la température des sources pendant le dépôt.

Les principaux avantages de la MBE, d'après M. Cho et son équipe (2), sont les suivants.
- La croissance peut être réalisée de façon bidimensionnelle, c'est à dire couche atomique par couche atomique.
- Les vitesses de croissance sont faibles (0.01 à 10 µm/h), ce qui facilité le contrôle des épaisseurs de la couche.
- La croissance à lieu hors d'équilibre thermodynamique à des basses températures de substrat, ce qui évite les problèmes d'inter diffusion.

La croissance et la cristallinité d'un composé cru par épitaxie par jets moléculaires, dépendent de la température du substrat et des flux des éléments évaporés. Le flux d'évaporant dépend de la température de la source et peut être déterminé à partir de la pression partielle de l'élément qui arrive sur le substrat (mesuré sur la jauge porte substrat).
Des couches minces d'InSe avec une structure γ sont préparés dans ce bâti pour une température de substrat comprises entre 255 et 400° C et un rapport des pressions
$R = P_{SE} / P_{IN}$ compris entre 2 et 3.

III-2-Hétérostructures des composés III-VI sur des substrats tridimensionnels(En silicium)

La M.B.E (6), (7), est devenue l'une des méthodes la plus importante de fabrication dans la technologie des semi-conducteurs. Surtout pour la réalisation des couches mines et ultraminces des lamellaires sur des substrats lamellaires et plus récemment tridimensionnels. La figure 3 montre la reconstruction de la face (111) du substrat du silicium lors de la croissance d'InSe.

Ce sont effectivement un certain nombre de caractéristiques qui remet cette méthode plus attractive que d'autres.

- Premièrement, la température de croissance est relativement basse, ce qui limite les processus actifs thermiquement et qui sont indésirables (tel que la diffusion) et permet d'avoir une interface abrupte pour les lamellaires.
- Deuxièmement ; la vitesse de croissance est aussi petite. Ce qui permet de contrôler l'épaisseur des couches déposées et de faire leur analyse (In- Situ) au cours de leurs croissances.
- Troisièmement : on peut modifier la composition de l'alliage ou bien doper par des impuretés les couches, en ajoutant d'autres cellules d'effusion.

Cependant, les combinaisons des constituants pour une hétéro structure sont souvent limitées par divers paramètres qui sont dictés par les matériaux eux-mêmes. Ces paramètres sont liés aux liaisons pendantes inter-faciales, la symétrie de surface, les réactions chimiques en surface et l'équilibre dû à l'énergie libre superficielle.

Pour avoir des hétérostructures de bonne qualité, l'écart entre les deux paramètres de réseaux (en surface) de la couche et du substrat st une condition très sévère dont il faut tenir compte

Cela est induit par l'apparition des contraintes élastiques considérables à l'interface. Ces contraintes influences souvent d'épitaxie des couches et jouent un rôle majeur dans la détermination finale des paramètres tel que la bande interdite, la mobilité des charges (2), la distribution des bandes d'énergies (3).

Quoi qu'il en soit, avec la méthode M.B.E, on peut obtenir des hétérostructures quasi-parfaites sans génération de fautes de dislocations, avec des écarts de réseau en surface de l'ordre de 5% (4) et (5).

Quand à l'énergie de contrainte inter facial, dans le cas général augmente avec le membre de couches déposées et au dessus d'une certaine épaisseur (critique) il apparaît des dislocations et la croissance se poursuit par la formation des îlots cristallins pour abaisser l'énergie totale du système formé.

On peut affirmer que la taille de ces domaines est plus grande que la longueur de cohérence (RHEED) des électrons cette cohérence est de l'ordre de 100 A°.

Pour un rapport de flux $R \geq 10$ on a une croissance à trois dimensions où des multi domaines apparaissent.

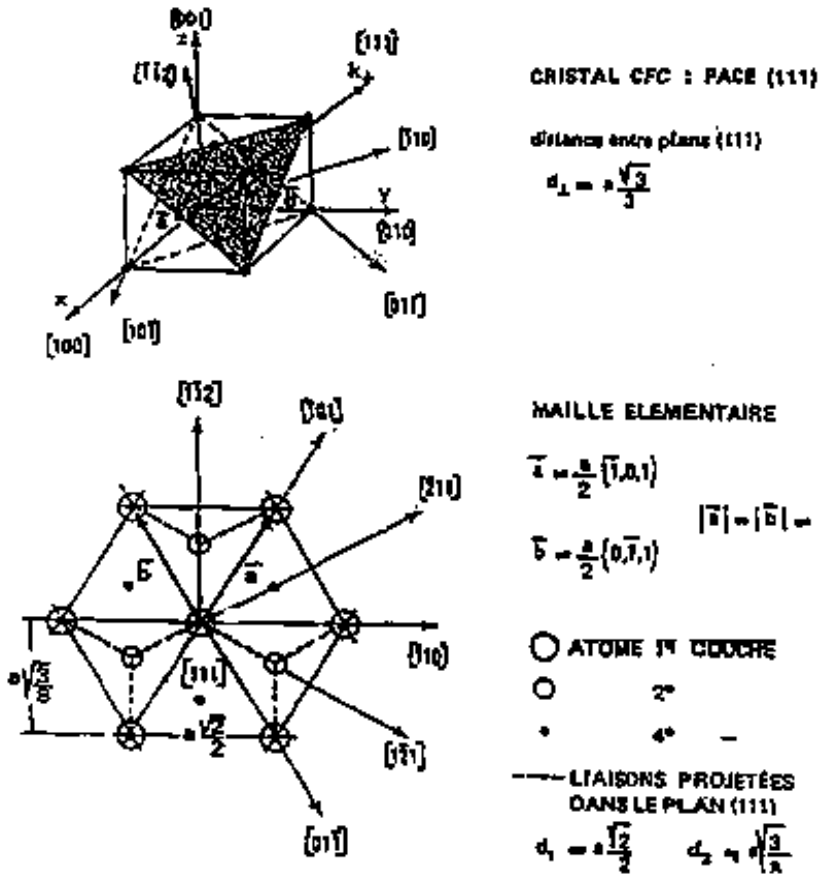


Figure a Réseau cristallographique de la face (111) du silicium

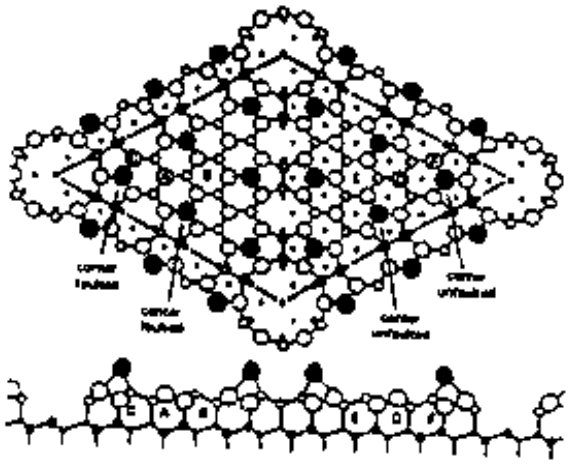


Figure b Modèle D.A.S de la reconstruction (7*7)

Figure 3 *Modèle D.A. S de la reconstruction de la face (111) du silicium*

III-3-Théories Raman

III-3-1 Approche classique Raman: Analogie électrodynamique

En électrodynamique un courant oscillant ou ce qui revient au même un dipôle électrique oscillant, est le siège d'une émission d'onde électromagnétique à la même fréquence d'oscillation. C'est ce qui se passe dans l'antenne de radio émetteur ; c'est également ce qui se passe à l'échelle moléculaire.
Le champ électrique lié à la radiation incidente polarise la molécule car celle-ci est un ensemble de charges positives et négatives.
Le moment dipolaire induit μ_i crée par la radiation devient un émetteur qui est responsable des radiations électromagnétiques diffusées.

a)- Diffusion Raman de vibration

Le moment dipolaire induit μ_i dépend du champ électrique ε de l'onde électromagnétique et d'une constante moléculaire α appelée polarisabilité.

$$\mu_i = \alpha\, \varepsilon \quad , \text{ avec } \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \cos(2\pi\, \nu\, t) \qquad (1)$$

La polarisabilité α qui traduit les forces d'interactions entre électrons et noyaux dépend de la géométrie de la molécule et, en particulier varie avec les distances internucléaires.
Soit $\alpha = \alpha(R)$
Dans l'exemple simple de la molécule diatomique on peut écrire α sous la forme d'un développement en série en fonction de la seule distance internucléaire R :

$$\alpha_R = \alpha^0{}_R + \frac{\partial \alpha}{\partial R} R + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial^2 R} \times (R^2 / 2) \quad (2)$$ Dans le cas général on a $\alpha^0{}_R \equiv 0$c'est-à-dire absence de moment dipolaire permanent. En d'autres termes, c'est la variation de polarisabilité qui crée l'effet Raman. Le mouvement de vibration de la molécule à la fréquence n entraîne que le mouvement d'un atome par rapport au centre de gravité est : $R = R_0 \cos(2\pi\, n\, t)$.
En ne conservant que les deux premiers termes du développement, on a :

$$\mu_i = \varepsilon^0 \left(\alpha^0{}_R + R \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right) \cos(2\, \pi \nu\, t) \qquad (3)$$

$$\mu_i = \varepsilon^0\, \alpha^0{}_R \cos(2\pi\nu t) + \varepsilon^0 R^0 \frac{\partial \alpha}{\partial R} \cos(2\, \pi\, \nu\, t) \times \cos(2\, \pi\, n\, t) \qquad (4)$$

$$\mu = \varepsilon\, \alpha \cos(2\, \pi\, \nu\, t) + (1/2)\, \varepsilon\, R \frac{\partial \alpha}{\partial R} \cos(2\, \pi\, (\nu + n)) + (1/2)\, \varepsilon\, R \frac{\partial \alpha}{\partial R} \cos(2\, \pi\, (\nu - n)) + \ldots \text{ etc.} \quad (5)$$

La molécule possède donc un dipôle oscillant μ_i qui émet les fréquences ν (diffusion Raleigh sans changement de fréquence), $\nu + n$ (raie Raman anti –Stockes et $\nu - n$ (raie Raman Stockes). Si la diffusion Raleigh a lieu dans tous les cas avec une intensité lumineuse très forte, par contre, la diffusion Raman a lieu seulement si :
(Avec une intensité très faible (environ 10^7 moins que la Raleigh).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial R_\cdot} \neq 0$$

C'est à dire si la vibration de la molécule entraîne une variation de la polarisabilité.
C'est le cas pour toutes les molécules diatomiques qui sont toutes actives en Raman.
Remarque :
Si on tient compte du terme de troisième ordre dans le développement limité (4), le dipôle oscillera aussi aux fréquences (ν +2n) et (ν-2n) qui sont des raies Raman anti-Stockes et Stockes du deuxième ordre mais d'intensités encore plus faibles que celles du premier ordre.
Elles ne peuvent être mises en évidence qu'à la résonance, qui se produit en général lorsqu'on utilise une raie incidente laser de valeur légèrement inférieure au gap du matériau.
Dans le cas d'une molécule polyatomique, le moment dipolaire induit μ_i par le champ ε est un vecteur qui peut, dans le cas général être mis sous forme tensorielle :

$$\mu_x = \alpha_{xx}\,\varepsilon_x + \alpha_{xy}\,\varepsilon_y + \alpha_{xz}\,\varepsilon_z$$
$$\mu_y = \alpha_{yx}\,\varepsilon_x + \alpha_{yy}\,\varepsilon_y + \alpha_{yz}\,\varepsilon_z$$
$$\mu_z = \alpha_{zx}\,\varepsilon_x + \alpha_{zy}\,\varepsilon_y + \alpha_{zz}\,\varepsilon_z$$

La polarisabilité α apparaît donc comme un tenseur dont les composantes sont les coefficients α_{ij}.
On peut montrer que l'on a toujours : $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Ce qui réduit à six le nombre de composantes du tenseur.
D'autres considérations liées à la théorie du groupe du cristal auquel appartient le matériau, font que le nombre de composantes tensorielles se réduit encore.
Et c'est selon les paramètres des raies laser incidentes et diffusées (Raman) ; on fait apparaître dans le spectre Raman telles raies lumineuses correspondantes à tels modes de vibrations et ne pas faire apparaître d'autres liées à d'autres modes de vibrations
Nous avons montré pour la molécule diatomique que l'activité en Raman était liée à la variation de polarisabilité.
Il en est de même pour les molécules polyatomiques où il suffit qu'une au moins des composantes du tenseur de polarisation soit variable avec le mode de vibration considéré pour que le mode soit actif en Raman.

III-3-2-Théorie quantique Raman :

III-3-2-1-Principe

L'analyse Raman est un phénomène de diffusion de la lumière. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique d'énergie ($h\nu_i$) traverse un milieu cristallin, le rayonnement incident est partiellement diffusé dans tout l'espace selon deux processus différents :
- Un processus de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh pour lequel le rayonnement diffusé ($h\nu_d$) ne subit pas de changement de longueur d'onde
- Un processus de diffusion inélastique qui correspond à des excitations quantiques élémentaires du cristal qui peuvent être soit des phonons acoustiques (Diffusion de Brillouin), soit des phonons optiques (Diffusion Raman).

Les raies de diffusion Raman apparaissent à des énergies de photons ($h\nu_d$) telles que:

$$h\nu_d = h\nu_i \pm \varepsilon_0$$

ε_0 est caractéristique du solide étudié et attribué à des excitations de basse énergie (phonons, polarons, plasmons, excitons, etc....).
Les raies diffusées vers les faibles énergies de photons par rapport à la raie Rayleigh sont appelées raies Stockes et correspondent à un gain d'énergie pour le cristal (excitation ou création).
Les raies diffusées, décalées vers les grandes énergies de photons par rapport à la raie Rayleigh sont appelées raies Anti-Stockes et correspondent à une perte d'énergie pour le cristal (désexcitation ou annihilation). Donc le spectre Raman est constitué de raies parfaitement symétriques par rapport à la raie Rayleigh.
D'une manière générale, les raies Anti-Stockes, provenant d'un état excité faiblement peuplé, sont moins intenses (plusieurs ordres de grandeurs) que les raies Stockes qui sont généralement étudié.
En spectroscopie Raman, on utilise souvent le nombre d'onde σ tel que :
$h\nu = hc\sigma$; h : constante de Planck et c : vitesse de la lumière.
Trois types de diffusion Raman peuvent être mises en jeu: (Voir figure 7).

III-3-2-2-Diffusion Raman par des transitions électroniques discrètes

C'est un processus à deux étapes au cours duquel l'absorption du photon incident conduit à un état intermédiaire j qui se désexcite vers un état final f avec émission d'un photon diffusé $h\nu_d$. L'état intermédiaire correspond à des transitions soit vers un état du continuum (bande de conduction), soit vers un état électronique discret exciton, exciton lié, état de paire donneur – accepteur) soit vers un état vibronique (interaction électron-phonon).
Le spectre Raman correspondant est constitué d'une raie caractéristique de la transition électronique permise (figure 5).

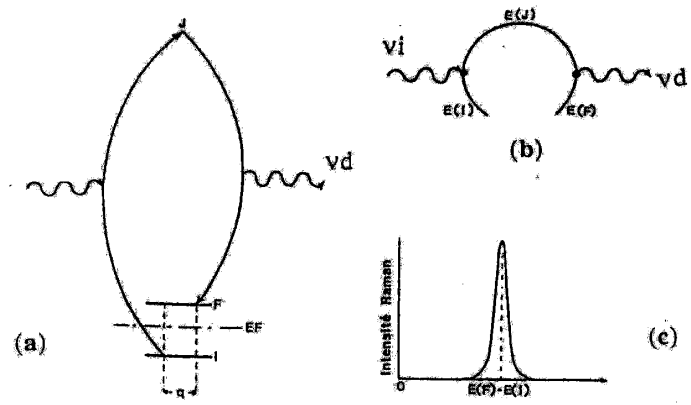


Figure 5- Schéma d'un processus de diffusion Raman par transition électronique discrète entre les niveaux I d'une impureté (a) et diagramme de Feynman correspondant (b); le spectre Raman associé est représenté en (c).

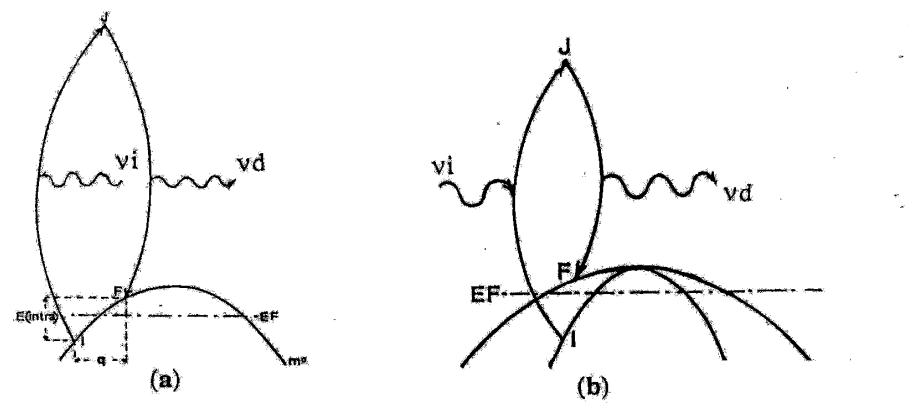


Figure 6- Schéma d'un processus de diffusion Raman par transition électronique intrabande (a) et interbande (b).

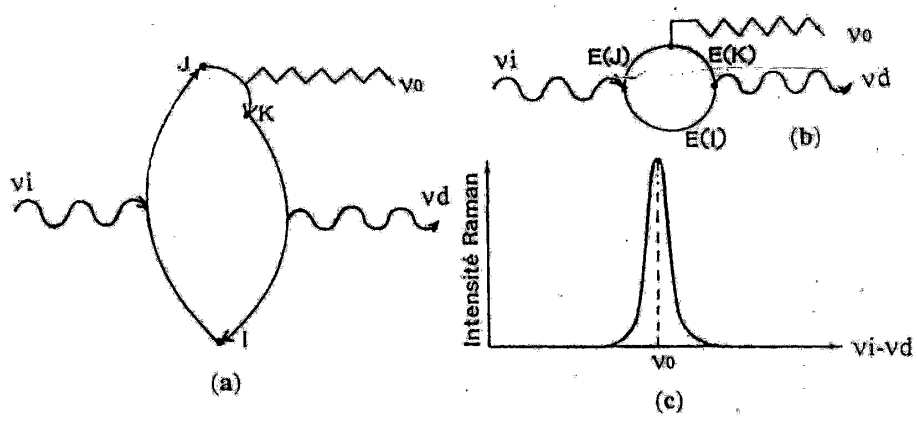


Figure 7-: *Schéma d'un processus de diffusion Raman par un phonon optique (a) et diagramme de Feynman correspondant (b) ; le spectre Raman associé est représenté en (c)*

III-3-2-3-Diffusion Raman par un continuum de transitions électroniques.

Ces transitions sont caractéristiques d'un semi-conducteur dégénéré p ou n. Dans ce cas, le niveau de Fermi se trouve respectivement prés de la bande de valence ou prés de la bande de conduction. Il est alors possible de faire transiter un électron de part et d'autre du niveau de Fermi sur une même bande (diffusion intra bande, figure 6-a) ou entre deux bandes de masses effectives différentes (diffusion inter bande, figure 6-b). Ces transitions donnent lieu à un continuum de rayonnement diffusé (bande).

III-3-2-4-Diffusion Raman par un phonon

Ces transitions s'effectuent par l'intermédiaire des électrons de deux manières : Interaction photon-électron et une interaction électron-phonon. C'est un processus à trois étapes schématisées sur la figure 7-a.L'état intermédiaire j se désexcite en deux étapes : Emission d'un phonon de fréquence ν_0 suivie d'une émission d'un photon diffusé de fréquence ν_d. Ces transitions donnent lieu à des raies qui apparaissent à une énergie: $h\nu_d = h\nu_i - \varepsilon_0$ avec $\varepsilon_0 = h\nu_0$. La figure 7-b est le diagramme de Feynman correspondant et la figure 7-c indique le spectre Raman pour cette raie.
Lors de la diffusion Raman la grandeur que l'on détermine expérimentalement est « l'efficacité Raman » (S), définie comme étant le rapport du nombre de photons diffusés par seconde et par unité de surface d'un cristal de longueur unité, au nombre de photons incidents traversant une surface unité par seconde.
S est proportionnel à un tenseur d'ordre deux (2) et s'écrit sous la forme :

$$S = A \left[\Sigma\, e_i^{\sigma}\ R_{\sigma\rho}\ e_d^{\rho}\ \right]^2 \qquad \text{III-6-a}$$

Où A est une constante de proportionnalité, e_i^{σ} et e_d^{ρ} sont les composantes des polarisations, et $R_{\sigma\rho}$ est appelé tenseur Raman (Voir figure 8).Ce tenseur de rang deux (2) se transforme suivant les propriétés de symétrie du réseau cristallin, (3) (4).
Il a été calculé pour les différentes symétries cristallines (2) (4), il faut cependant noter que la formule III – 6 ne s'applique que pour des modes non- polaires.
Pour les modes polaires, c'est à dire actif en Raman et en infrarouge, l'efficacité Raman s'écrit [2] :

$$\mathbf{S = A \left\{ \Sigma\, e_i^{\sigma}\, R^{\tau}_{\sigma\rho}\ \left(\alpha\xi^{\tau} + \beta k^{\tau} \right) e_d^{\rho} \right\}^2} \qquad \mathbf{(III - 6 - b)}$$

Où σ, ρ, τ prennent les valeurs des indices du tenseur Raman R c'est à dire x, y, z
A, e, e et R ont la même signification que dans III- 6 –a , α et β sont des constantes, ξ est la polarisation du phonon et k le vecteur d'onde du phonon , ce qui signifie que, dans le cas du phonon LO (Longitudinal optique) on a ξ // k, alors que pour un phonon TO (Transverse optique) $\xi \perp k$.

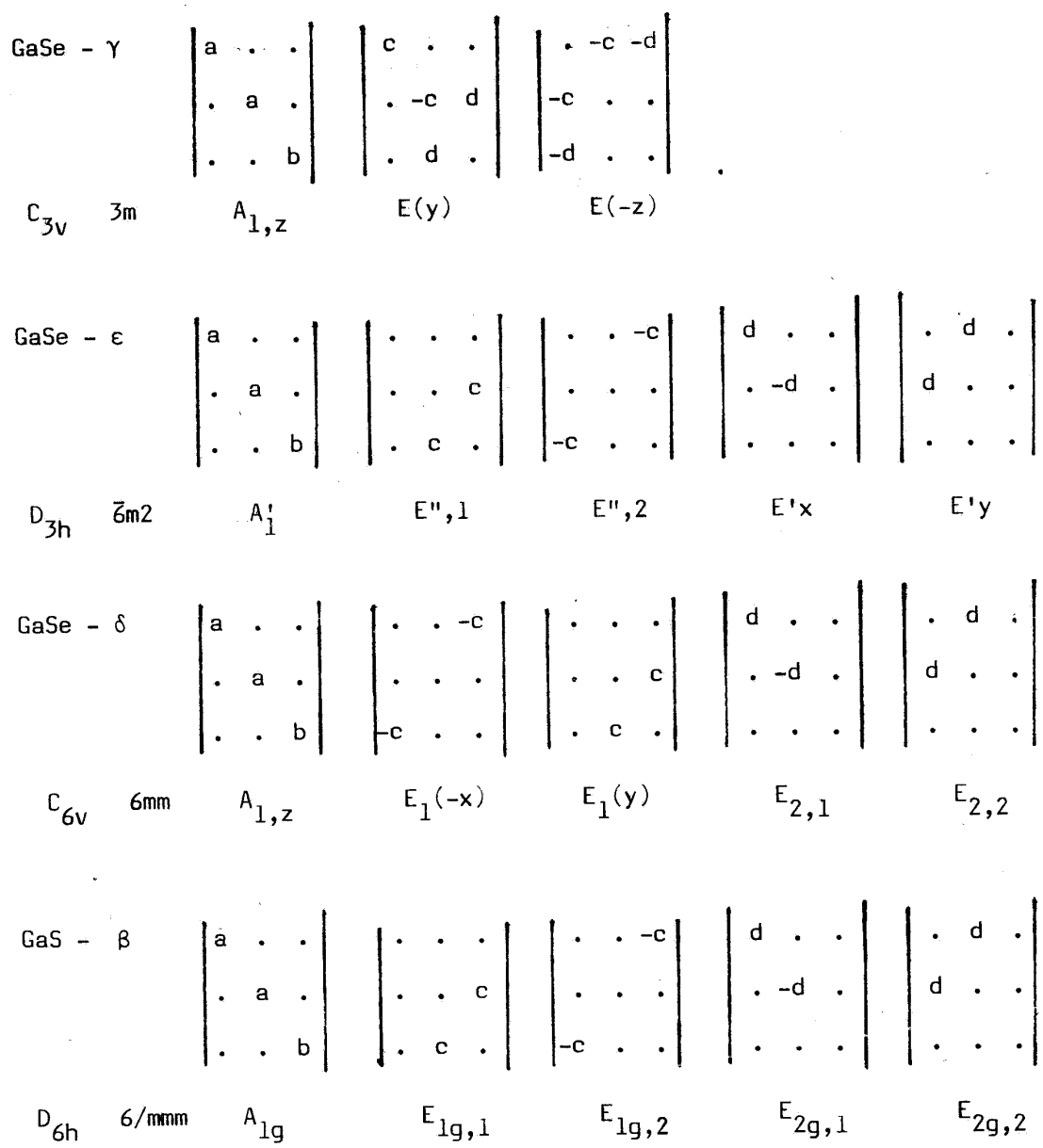


Figure 8: *Tenseurs Raman correspondants aux modes de vibrations des différents polytypes. Ils permettent l'observation des raies Raman suivant la géométrie optique adoptée.*

III-4 Théorie de la photoluminescence :

La luminescence désigne l'absorption d'énergie par la matière et sa réémission sous forme de rayonnement électromagnétique visible ou proche du visible
Un matériau quelconque peut être poussé à l'état excité par différents moyens; soit par la lumière pour la photoluminescence, par rayonnement électronique pour la luminescence cathodique, la luminescence par rayons X, la radioluminescence, par champ électrique pour l'électroluminescence, par une action mécanique pour la triboluminescence, ...etc.
En ce qui nous concerne, on a choisi la photoluminescence (car le montage expérimental est le même que celui du Raman.
Le matériau absorbe une lumière d'une fréquence ν_1 et réémet de la lumière à la fréquence ν_2 telle que $\nu_2 < \nu_1$.

La photoluminescence (la luminescence en général) se rapporte au groupe des rayonnements déséquilibrés. A la différence des autres formes du rayonnement déséquilibré dont la durée de vie est égale à peu prés à la période des oscillations lumineuses (10^{-15}s), elle est caractérisée par le fait que les actes d'absorptions et d'émission de la lumière sont séparés par des intervalles assez grands. Si la durée qui les sépare est de 10^{-8} s cela signifie qu'entre l'excitation du solide et l'émission de la lumière a lieu d'autres processus qui assurent le maintien durable de la lumière après la cessation de l'excitation.
Les différents mécanismes de recombinaisons radiatives sont les suivants:

- Recombinaison électron - trou intra –bandes.

- Recombinaison par centres localisés (impuretés) dans la bande interdite.

- Recombinaison excitonique.

Pour observés la photoluminescence du aux impuretés il faut se placer expérimentalement aux basses températures. Car aux hautes températures tous leurs niveaux, qui sont situés à l'intérieur de la bande interdite, sont ionisés par les phonons par excitations thermiques.
Dans tous les cas, la photoluminescence fournit une riche information sur les structures des bandes énergétiques des solides, sur les états d'impuretés, les défauts (dislocations, lacunes, ..), et, sur les vibrations du réseau.
Si la durée du temps entre l'absorption et l'émission lumineuse est de l'ordre de 10^{-8}s on a affaire a la fluorescence ; si cette durée est de l'ordre de la microseconde à quelques heures la luminescence est appelée la phosphorescence.

III -5- Dispositifs expérimentaux :

III-5-1 Dispositifs expérimentaux de l'Analyse Raman :

III-5-1-1- Introduction : (Voir figure 9).

Les expériences de diffusion de la lumière comprennent une source lumineuse laser monochromatique, une optique de focalisation et de polarisation de la lumière sur l'échantillon, un spectromètre analyseur et une chaîne de détection. Pour diminuer le bruit de fond dû à la thermoluminescence du cristal, on place celui-ci dans un cryostat à la température de l'Hélium liquide. Un schéma du dispositif est représenté sur la Figure 10.

III-5-1-2- Sources lasers :

On a utilisé deux lasers, l'un à gaz de type Argon et l'autre a Krypton. Chacun deux peut délivrer plusieurs raies monochromatiques. Le choix d'une raie se fait par variation de la longueur L de la cavité Perot-Fabry. Les puissances de rayonnements qui arrivent sur l'échantillon vrai entre 10 et 20 mW. Focalisées sur une tache de diamètre 50 mm environ. Les raies les plus utilisées sont 514,5A° et 647,5 A° pour GaSe. Ces raies sont justes inférieures à la bande interdite des ces matériaux et correspondant à la résonance où le signal diffusé Raman est amplifie. Ce qui est nécessaire pour l'analyse des couches ultraminces mais non suffisant.

III-5-1-3-Spectromètre :

Le spectromètre utilisé est un double monochromateur CODERGH-PHD de 1800 traits par millimètre et de distance focale f = 800mm.
Le problème principal en spectroscopie Raman est de séparer le faible signal Raman du très fort signal parasite à la longueur d'onde du rayon laser (diffusion Rayleigh).
L'intensité de cette dernière peut être de 10^8 à 10^9 fois l'intensité d'une raie Raman

III-5-1-4-Système de détection :

A la sortie du spectromètre, le faisceau analysé est recueilli par un photomultiplicateur P.M. refroidi par effet Pelletier et de courant d'obscurité très faible. Le P.M est suivi d'un compteur de courant sur lesquels les paquets d'électrons sont transformés en impulsion de tension. Cette tension analogique est transformée par une interface reliée à un ordinateur, en pixels.
Cette méthode permet l'enregistrement des spectres en nombre de coups par seconde.
L'origine du spectre étant prise sur la raie laser (Diffusion Raleigh) ($\sigma = 0$).
Un logiciel JOBIN-YVON permet non seulement de faire rentrer les données nécessaires à l'expérience pour son pilotage mais permet aussi de faire l'analyse des signaux spectraux.

III-5-1-5- Cryostat : (Voir figure 10).

Pour enregistrer des spectres de qualité il y a lieu d'éliminer le phénomène de thermoluminescence donc de travailler à très basse température, celle de l'Hélium liquide soit 4K. De plus la diffusion due à l'air est un inconvénient qui nous incite à travailler dans le vide (10^{-9} torr). Un système de pompage le permet. Le refroidissement de l'échantillon dans le cryostat est assuré par une aération d'Hélium liquide rendu superfluide par pompage. La variation de température est mesurée par une résistance en platine étalonnée et en contact avec l'échantillon.

III-5-2- Dispositifs expérimentaux de la photoluminescence :

Identique à celui en Raman mais la raie laser incidente doit être d'énergie supérieure au gap de l'échantillon. Et les spectres de luminescence sont obtenus par un défilement en fréquences du réseau de dispersion optique de 0 cm^{-1} jusqu'à une valeur 6cm^{-1} correspondant à une énergie> Eg (Gap).

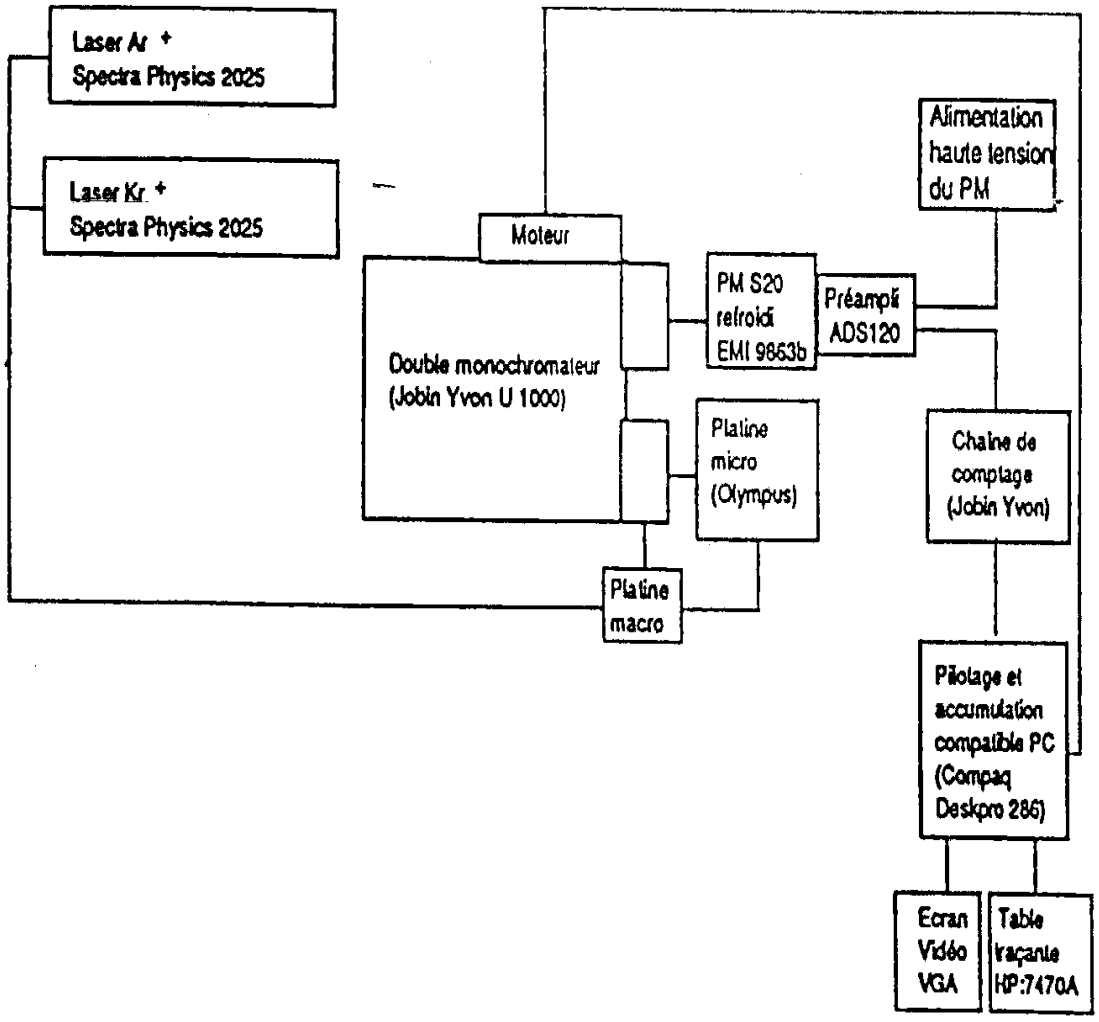


Figure 9 : *Dispositif de la spectrométrie Raman et de la chaîne de traitement et d'analyse des spectres.*

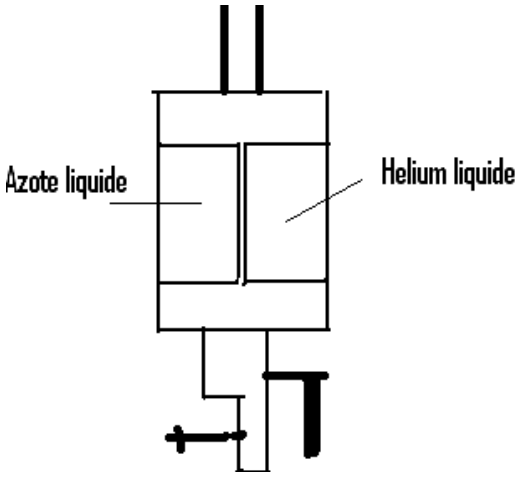


Figure-10 : *Cryostat contenant l'échantillon à refroidir à l'hélium ou à l'azote pour l'analyse Raman*

CHAPITRE III

1) - L.BRAHIM OTSMANE, thèse Université Paris VI , 1991

2) - A.K.CHO, J.R.ARTHUR, Progress in Solid State Chem. 10 part. 3, Pergamon Press (1975), 157-191.

3) - Handbook of thin film technology, LEON.I. MAISSEL, REINHARD GLANG

4) - The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy, Edited by E.H.C. PARKER, Plenum Press New-Work, London (1986.

5) - J.W.COBURN, Thin Solid Films 171 (1989) 65-80.

6) - Cours de D.E.A de Physique des solides, Nancy 1989.

7) - The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy, Edited by E.H.C PARKER, Plenum, Press New-Work, London (1986).

CHAPITRE IV

Résultats et discussion des spectres Raman de GaSe et InSe

IV-1-Spectres de GaSe /Si (111) massifs :

IV-1-1 Introduction

IV-1-2-Determination théoriques des modes propres de GaSe et InSe

V-1-3 Spectres Raman sur les polytypes de GaSe.

IV-2- Spectres de InSe \ Si (111)

IV-2-1-Modes Normaux de vibrations

IV-2- 2-Résultats Raman

IV-3- Analyse Raman et Photoluminescence de couches minces de GaSe/Si (111)

IV-3-1-Introduction

IV-3-2 -Propriétés vibrationnelles

IV-3-3-Etude des propriétés électroniques par Photoluminescence

IV-3-4-Analyse Raman

IV-3-5-Photoluminescence

IV-4-Etude théorique de la variation de l'intensité Raman en fonction de l'épaisseur de la couche

IV-4-1-Etude théorique

IV-4-2-Etude expérimentale :

CHAPITRE IV

Résultats et discussion des spectres RAMAN de GaSe et InSe

IV-1-Spectres de GaSe /Si (111) massifs :

IV-1-1 Introduction

Dans ce chapitre sont présentés les résultats Raman et photoluminescence expérimentaux et théoriques des polytypes de GaSe et InSe. Ensuite on montrera la linéarité de l'intensité lumineuse Raman recueillie en fonction de l'épaisseur de la couche mince étudiée et ceux-ci pour certains modes de vibrations avec une géométrie optique donnée afin de montrer la limite de l'épaisseur au delà de laquelle, le spectre Raman n'est plus exploitable.

IV-1-2-Détermination théorique des modes propres de vibrations de GaSe et InSe

IV-1-2-1- Application de la théorie des groupes pour la détermination des modes des vibrations normaux des polytypes

Dans un premier paragraphe, la théorie des groupes et appliquée à la détermination des modes propres des polytypes de GaSe et InSe que nous avons étudie, c'est-à-dire :

- γ qui appartient au groupe d'espace C^5_{3v} et qui comme indique au chapitre II, est un cristal avec un feuillet par maille. Soit quatre atomes, il possède donc 12 modes propres.
- ε (D_{3h}^1) avec deux feuillets (8 atomes) par maille donc 24 modes de vibrations, de même que β (D^6_{h4}) qui est le composé le plus symétrique de la famille.
- Et finalement δ (C_{6v}^4) avec 4 feuillets (16 atomes) et 48 modes de vibrations propres.

Pour tous les polytypes, il y a 3 modes de vibrations acoustiques de translation non observables ni en Raman ni en infrarouges. Les autres modes sont optiques donc observables par ces deux techniques.
Les résultats, pour les modes de vibrations, obtenus par la théorie des groupes sont présentés dans les figures 6,7 et 9 où l'on indique les vecteurs propres, la symétrie et l'activité de chaque mode (l'observabilité en Raman et Infrarouge)
La décomposition sur les représentations irréductibles en $\Gamma(k=0)$ pour les quatre cristaux donnés :

- C_{3v} : $\Gamma = 4\ A_1 + 8\ E$ tous les modes optiques sont actifs au Raman et Infrarouge.
- D_{3h} : $\Gamma = 4\ A_1 + 4\ A_2 + 8\ E' + 8\ E''$, E' est actif en Raman et Infrarouge, A_1 et E'' en Raman.

• D_{6h} : $\Gamma = 2\ A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 4E_{1g} + 4E_{1u} + 4E_{2g} + 4E_{2u}$
B_{2g}, E_{2u} et B_{1u} sont silencieux, E_{2g} , E_{1g} et A_{1g} sont actifs en Raman, E_{1u} et A_{2u} en Infrarouge.

• C_{6v}^{4v} : $\Gamma = 8\ A_1 + 8\ B_1 + 16\ E_1 + 16\ E_2$.

A_1 et E_1 sont actifs en Raman et en Infrarouge, E_2 seulement en Raman, B_1 est silencieux.

IV-1-2-2- Sélection des modes de vibrations par l'analyse Raman :

Pour visualiser les raies Raman dues aux modes normaux de vibration de certains modes, on choisit une géométrie optique avec les notations (utilisées dans la table précédente) classiques I (J K) L qui représente une géométrie de diffusion Raman dans laquelle une raie laser incidente dans la direction I, polarisée électriquement parallèlement à J, est diffusée dans la direction L et polarisée parallèlement a K. (Voir figure.1).

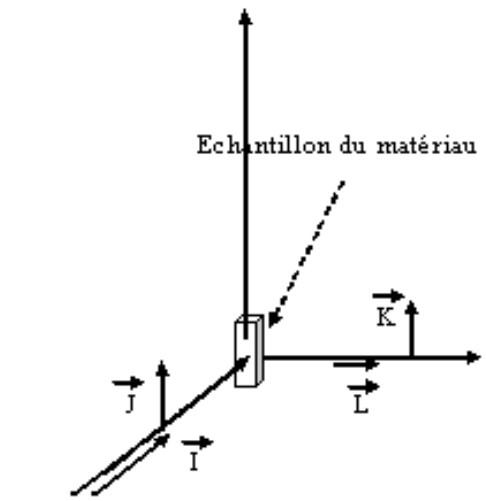


Figure1 : Géométrie optique Raman d'observation des raies de vibrations

$\vec{I}$: Vecteur d'onde du rayon incident, $\vec{L}$: Vecteur d'onde du rayon diffusé,

$\vec{J}$: Direction du champ électrique de l'onde incidente, $\vec{K}$: Direction du champ électrique de l'onde diffusée

En utilisant la table de la figure 8 du chapitre III qui donne la forme des tenseurs Raman (tenseurs de la polarisabilité différentielle) des cristaux que nous étudions.

Et, les équations III -6-a (modes non –polaires) et III -6-b (modes polaires) (1) du même chapitre, on peut calculer les règles de sélection des modes actifs en Raman pour ces quatre groupes de symétrie et faire apparaître ainsi les raies de vibrations correspondantes.

Les résultats d'observations des modes de vibrations sont présentés dans le tableau de la Figure 2.

ε-GaSe du Groupe C_{3v}	A_1	$Z(XX)\bar{Z}$. $Z(YY)\bar{Z}$
	E	$Y(XX)Y$. $X(YX)Z$. $X(ZX)Y$. $X(YZ)Y$ $Y(XY)X$. $Y(ZY)X$. $Y(XZ)X$
Phonons L.O	A_1 + E	$Y(ZY)Z$. $Y(XX)Z$. $X(YX)Z$. $X(ZX)Z$. $X(YY)Z$. $Z(YZ)Y$. $Z(XX)Y$. $Z(XZ)X$ $Z(XY)X$. $Z(YY)X$
Phonons T.O	A_1	$X(ZZ)\bar{X}$. $X(YY)\bar{X}$. $Y(ZZ)\bar{Y}$. $Y(XX)\bar{Y}$. $Y(XX)Y$. $X(ZZ)Y$. $Y(ZZ)X$.
	A_1 + E	$Y(ZY)Z$. $Y(XX)Z$. $X(YX)Z$. $X(ZX)Z$. $X(YY)Z$. $Z(YZ)Y$. $Z(XX)\bar{Z}$. $Z(XZ)Y$. $Z(XY)X$. $Z(YY)X$.
	E	$X(YZ)\bar{X}$. $X(YY)\bar{X}$. $X(ZY)\bar{X}$. $Y(XZ)\bar{Y}$. $Y(ZX)\bar{Y}$. $Z(XX)\bar{Z}$. $Z(XY)\bar{Z}$. $Z(YY)\bar{Z}$. $Z(YX)Z$. $X(YX)Y$. $X(ZX)Y$. $X(YZ)Y$. $Y(ZZ)X$. $Y(XY)Z$. $Y(ZX)Z$. $X(YY)Z$. $X(ZY)Z$. $Z(XZ)Y$. $Z(YZ)Y$. $Z(YZ)X$. $Z(YY)X$.
Groupe D_{3h} de ε - GaSe E' est polaire	A'_1	$X(YY)\bar{X}$. $X(ZZ)\bar{X}$. $Y(XX)\bar{Y}$. $Y(ZZ)\bar{Y}$. $Z(XX)Z$. $Z(YY)Z$. $X(ZZ)Y$. $Y(ZZ)X$. $X(YY)Z$. $Z(YY)X$. $Y(XX)Z$. $Z(XX)Y$.
	E"	$X(YZ)\bar{X}$. $X(ZY)\bar{X}$. $Y(XZ)\bar{Y}$. $Y(ZX)\bar{Y}$ $X(YZ)Y$. $X(ZY)Z$. $Z(YZ)Y$. $Y(ZY)Z$ $Y(XZ)X$. $X(ZX)Y$. $X(ZX)Z$. $Z(XZ)X$.
	E'(LO)	$Y(XX)Y$. $X(YX)Y$. $Y(XY)X$. $Y(XX)Z$ $X(YX)Z$. $Z(XX)Y$. $Z(XY)X$
	E'(TO)	$Y(XX)Z$. $X(YX)Z$. $Z(XX)Y$. $Z(XY)X$ $X(YY)\bar{X}$. $Z(YY)\bar{Z}$. $Z(XX)\bar{Z}$. $X(YY)\bar{X}$ $Z(YX)\bar{Z}$. $Z(XY)\bar{Z}$. $X(YX)Y$. $Y(XY)X$ $X(YY)Z$. $Z(YX)Y$. $Z(YY)X$

Figure 2 : *Les types de mode de vibrations d'observations en Raman pour les polytypes γ et ε suivant les géométries optiques adoptées.*

IV-1-3 Spectres Raman sur les polytypes de GaSe massifs.

IV-1-3-1- modes internes et modes externes

Le but de cette étude est de confirmer la structure des polytypes GaSe obtenu par la croissance M.B.E. On peut déterminer si l'empilement parallèle et antiparallèle a des conséquences mesurables quand aux interactions inter-feuillets (2).
On sait que γ-GaSe n'a qu'un seul feuillet par maille élémentaire, avec comme conséquence immédiate qu'il ne doit y avoir que des modes internes au feuillet (Modes intra feuillets), alors que dans un polytype a plusieurs feuillets par maille, il y a des modes externes (modes où il y a interactions inter-feuillets dits rigides).

IV-1-3-2-Spectres basses fréquences

La figure 3 montre le spectre basse fréquence de γ-GaSe massif (obtenu par la méthode de croissance de Bridgman) pour 10 $cm^{-1} < \sigma < 25\ cm^{-1}$: le spectre a été obtenu en utilisant un laser de raie 647,1 nm (E =2 eV) correspondant a la résonance Raman de GaSe. Il est parfaitement clair sur ce spectre qu'il n'y a aucun mode basse fréquence dans ce polytype.
Dans ce domaine de fréquence les polytypes ayant plus d'un feuillet par maille ont au moins un mode propre, qui correspond aux modes externes (mode de simple ou double feuillet rigide)
Nous avons comparés ensuite les spectres Raman des quatre structure dont nous disposons : les polytypes γ, ε, β et δ.

L'intérêt d'une telle comparaison est d'évaluer l'influence de l'empilement sur les forces inter feuillet : en effet, dans un polytype γ parfait l'empilement des feuillets se fait toujours de la même manière. A partir d'un feuillet de référence quelconque, le feuillet supérieur est obtenu soit en faisant une translation de :

$\overrightarrow{T}$ (Voir figure 3 chapitre I) ce qui donne le polytype γ direct, soit une translation $\overrightarrow{T'} = -\overrightarrow{T}$ qui donnera le polytype inverse..
Ainsi le polytype "ε" peut être décrit comme une succession d'empilements γ, alternativement direct et inverse, on voit ensuite que dans un polytype "δ" donné, qui est une succession d'empilement "γ" et "β", l'empilement "γ"est toujours direct ou toujours indirect (Figure 4).

IV-1-3-3-Analyse des spectres basses fréquences

- L'étude des spectres Raman basse fréquence doit donc nous permettre d'affiner nos connaissances sur les forces de liaison inter- feuillets, sur la (Figure 5) sont donnés les spectres Raman des polytypes γ, ε, β et δ de GaSe jusqu'à 60 cm^{-1}.

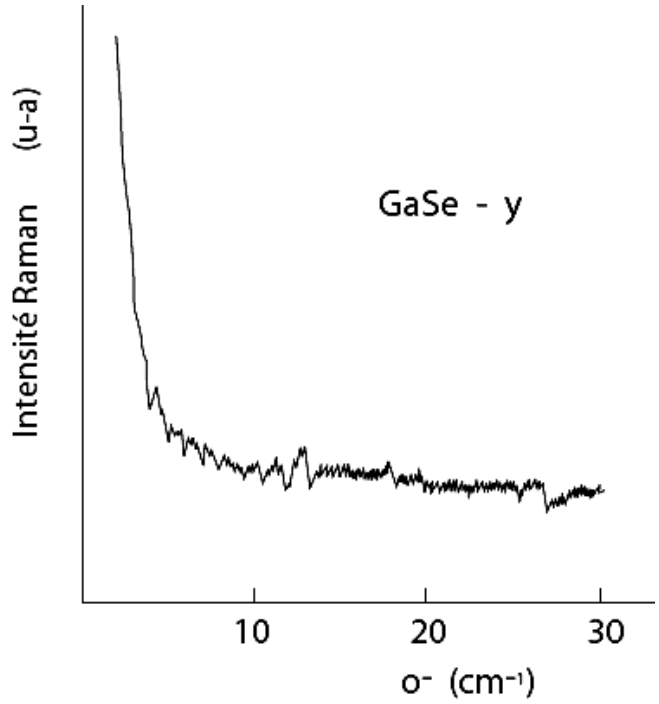


Figure 5 Spectre Raman de bas nombre d'onde de y-GaSe.

Figure 3

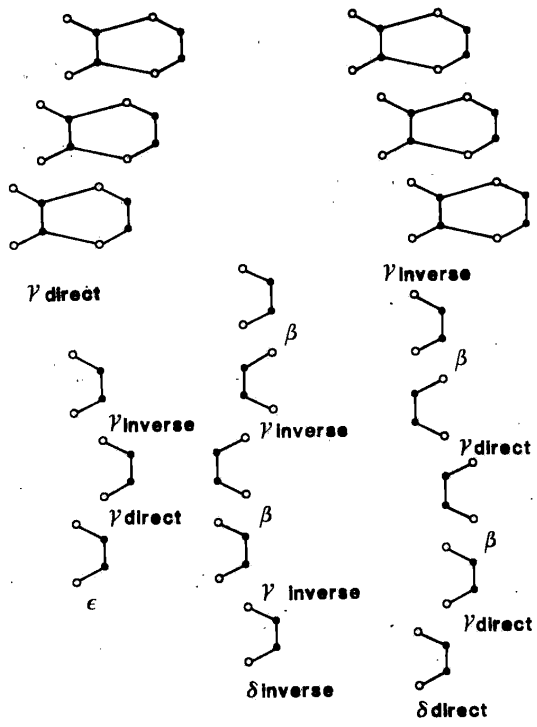


Figure 4

Figure 3 : Spectre Raman de basses fréquences du massif γ-GaSe. Aucune raie de vibrations n'est observable.

Figure 4 : définition des empilements direct et inverse des polytypes.

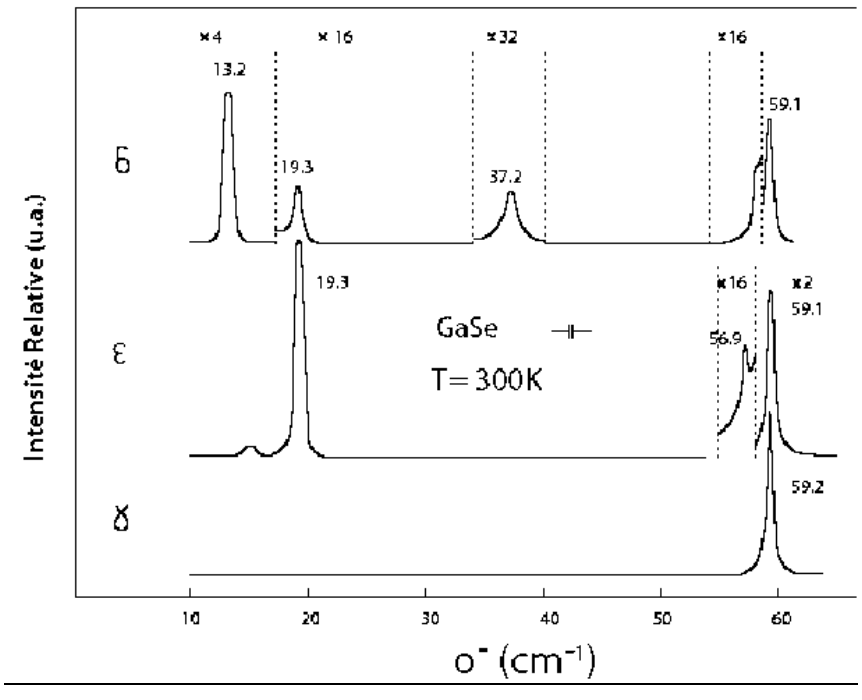


Figure 5 *: Comparaison des spectres Raman de faible nombre d'onde des polytypes γ, ε, et δ de GaSe. Le pic vers 15 cm-1 dans le spectre de ε – GaSe est un pic parasite*

Un seul pic apparaît dans le cas du polytype γ , ce pic correspond au mode demi feuillet rigide, le mode E $^{(2)}$ de la Figure 6), qui est le mode de plus basse fréquence auquel on puisse s'attendre.

- Le passage d'un feuillet à deux feuillets par maille se traduit par un repliement de zone de Brillouin dans la direction Γ ∏ A (axe O_z) (Ces repliements successifs sont schématisés sur la Figure 5 Bis), les deux modes acoustiques 19 cm $^{-1}$ et 37cm^{-1} de bords de zone de γ - GaSe devenant des modes optiques de centre de zone des polytypes à deux feuillets par maille ε etβ, le premier observable en Raman et le second en Infrarouge.

- De même, le passage de deux à quatre feuillets par maille (ε vers δ) se traduit par un nouveau repliement.

IV-1-3-4-Comparaison des modes propres des polytypes de γ-GaSe et de ε-GaSe

En bord de zone, les atomes de deux cellules voisines vibrent en opposition de phase. En comparant les modes E $^{(1)}$ de γ - GaSe (Figure 6) et E' $^{(2)}$ de ε-GaSe (Figure 7) on voit que le mouvement des atomes dans ce dernier mode (qui est au centre de zone, (k = 0) est identique au mouvement des atomes du premier, en bord de zone au point A.
Le pic observe a 19,3 cm^{-1} dans ε –GaSe correspond au mode TA de bord de zone au point A de γ-GaSe, il forme un doublet de Davydov avec le mode acoustique E' $^{(1)}$ de centre de zone.
A plus haute fréquence apparaît dans γ-GaSe un mode E a 59,2 cm^{-1}.
Les modes correspondants dans ε –GaSe sont deux modes, tous deux de symétrie E", l'uncorrespond au mode E de γ-GaSe, où les deux feuillets vibrent en phase, l'autre provenant du repliement de la zone de Brillouin où les 2 feuillets vibrent en opposition de phase.
Dans le mode en phase la liaison inter-feuillet est sollicitée, et donc sa fréquence doit être supérieure a celle du mode en opposition de phase ou cette liaison n'est pas sollicitée, c'est ce que l'on constate expérimentalement : on trouve dans le polytype ε–GaSe un mode a la même fréquence que dans le polytype ε (59,1 cm^{-1}) au lieu de 59,2 cm $^{-1}$, et on constate l'apparition d'un pic a plus bas nombre d'on de (56,9 cm^{-1}).
La théorie des groupes nous indique que ces deux modes ont la même symétrie E".
Ayant des nombres d'ondes aussi voisins, on pourrait s'attendre à ce que deux modes soit dégénérés, soit à ce qu'ils se repoussent.
Il ne semble pas que ce soit le cas. Sur la Figure 8 où sont montrés en détail le mode a 59,2 cm $^{-1}$ et son voisin de plus bas nombre d'onde, en Stockes et en anti-Stockes dans deux polarisations différentes.

La géométrie de diffusion peut s'écrire I (YY) I en haut et I (JY) I en bas ou I et J sont des directions dans le plan (X, Y) I et J étant perpendiculaires. Dans le premier cas, (I (Y Y) I) les modes de symétrie E '' sont interdits en Raman.
Ce sont les défauts d'empilements qui rendent permis les modes ayant cette symétrie. Dans le deuxième cas, les modes E sont permis. On peut voir sur la figure que le mode a 56.9 cm $^{-1}$ est réduit dans les mêmes propositions que celui a 59.2 cm $^{-1}$ quand on passe d'une configuration ou il est permis a une configuration ou il est interdit.

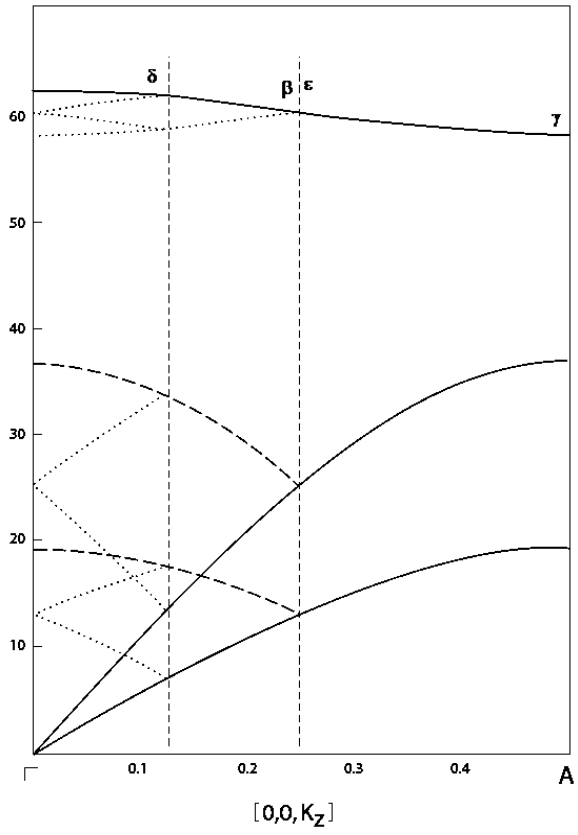


Figure 5-Bis

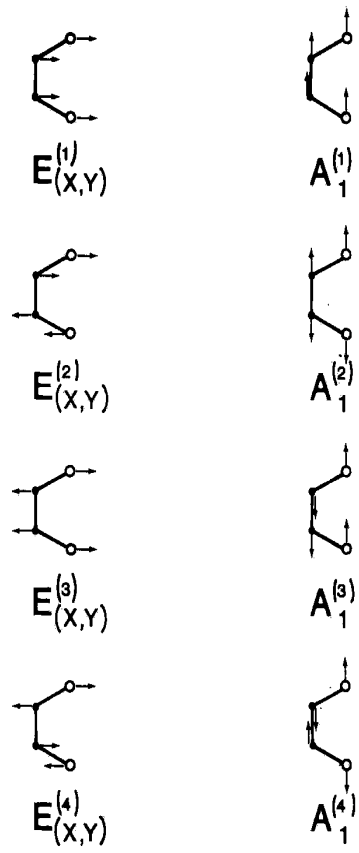


Figure-6

Figure 5-Bis : Repliements de la zone de Brillouin dans la direction Γ→ A à partir de celle du polytype γ. Le premier polytype correspond aux polytypes β et ε, et le second au polytype δ.
Figure 6: Déplacements atomiques et symétries des modes propres de γ-GaSe.

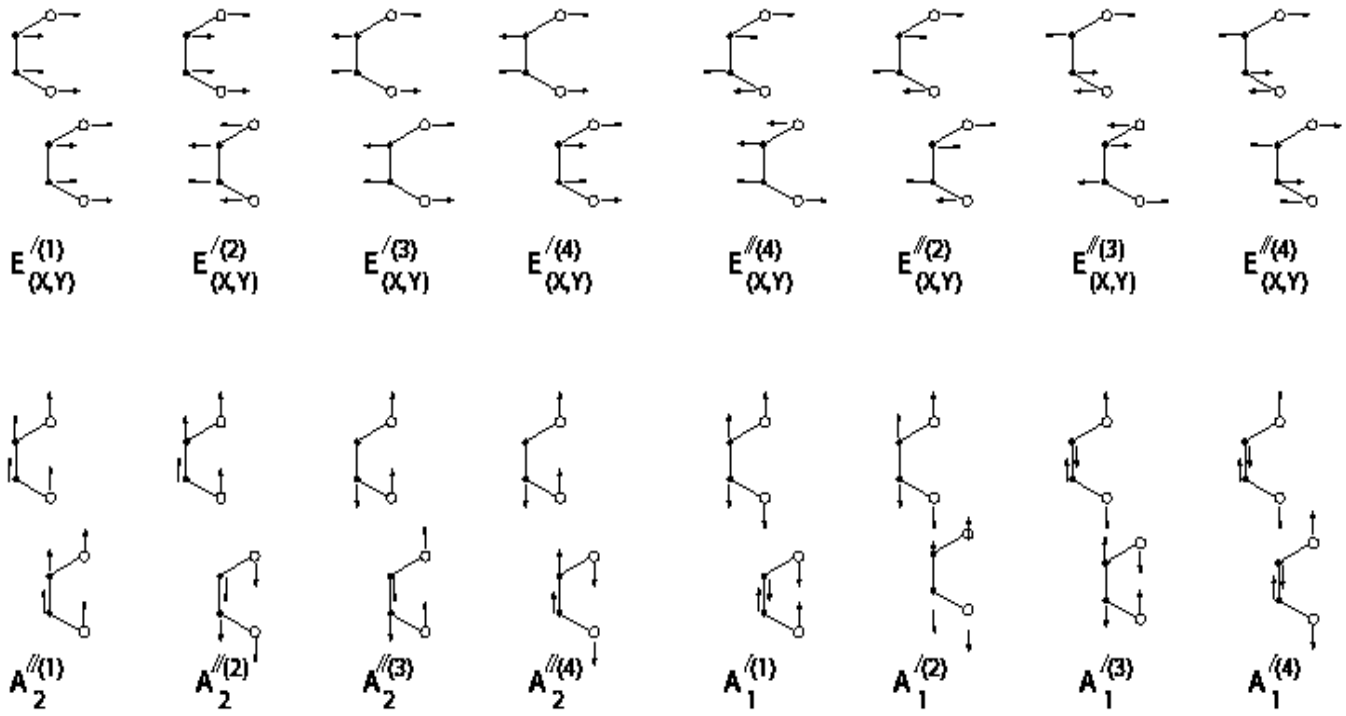


Figure 7 : *Déplacements atomiques et symétries des modes propres de ε-GaSe. Les modes E'sont actifs en Raman et en infrarouge, les modes E'' et A_1 seulement en Raman. Les modes A''_2 seulement en infrarouge.*

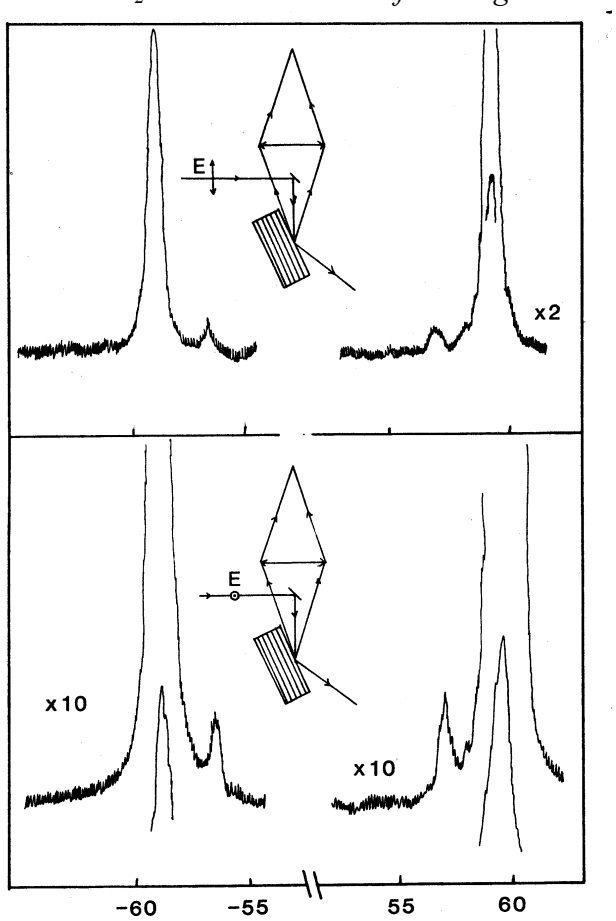


Figure 8 : *Doublet de Davydov E'' autour de 60 cm $^{-1}$. En haut configuration permise, en bas interdite.*

La conclusion est donc que les modes à 56.9 cm^{-1} et 59.2 cm^{-1} ont la même symétrie E.
Le fait que l'intensité à 56.9 cm^{-1} est nettement plus faible que celle du 59.2 cm^{-1} peut d'expliquer de cette manière :
L'intensité diffusée Raman est proportionnelle a la polarisabilité $P_{\alpha\beta,\gamma}$ (3).
Dans un lamellaire dans lequel on supprime l'interaction entre les feuillets, les déplacements atomiques et les polarisabilités sont les mêmes dans les deux feuillets.
Si les deux feuillets vibrent en phase, l'augmentation de polarisabilité serait double de ce qu'elle est dans un feuillet, et elle serait nulle dans le cas où les fréquences vibrent en opposition de phase. Ainsi un pic serait supprimé, et l'autre renforcé.
Dans un cristal réel, les interactions inter- feuillets quoique faible ne sont pas nulles, en conséquence de quoi la section efficace de diffusion Raman du mode en opposition de phase ' est faible mais non –nul. Les déplacements atomiques et les polarisabilités seraient les mêmes dans les deux feuillets.
Il faut insister que le résultat précèdent n'est pas une conséquence de la symétrie du cristal. Nous avons utilise le fait que :

:

- Il y a deux entités identiques dans la maille élémentaire.
.- Que l'interaction inter- feuillet est faible.
Ces deux propriétés sont spécifiques de certains cristaux lamellaires. Ce qui donne une symétrie supplémentaire.
- Il n'a ni centre d'inversion, ni aucune opération de symétrie qui permette de passer d'un feuillet à l'autre.

Il existe une autre interprétation de cette différence d'intensité entre les deux composantes du doublet, un feuillet isole doit avoir un tenseur Raman de même ordre de grandeur que celui des cristaux tridimensionnels habituels.
La formation d'un cristal se fait par rapprochement des feuillets, lies entre eux par une force faible hautement polarisable.
Un mode propre correspondant à une figure de déplacement des atomes où la distance entre les chalcogènes de deux feuillets voisins varie, va donc faire varier la polarisabilité de cette liaison. Le tenseur Raman de ce mode sera donc très fort. C'est le cas du mode $E''^{(2)}$ à $\sigma = 59\ cm^{-1}$ (Voir Figure 7) où la distance Se-Se inter-feuillets varie au premier ordre.
Par contre on voit sur cette figure que le mode $E''^{(1)}$, où les deux feuillets vibrent en opposition de phase, ne fait pas varier la distance Se-Se inter-feuillets. Il n'y a donc pas variation de la polarisabilité et le tenseur Raman de ce mode est faible.
Ceci explique pourquoi les tenseurs Raman des cristaux lamellaires sont généralement grands, et que le nombre de mode de vibration est grand, ce qui à l'inverse quand le cristal est sous haute pression parallèle aux lamelles.

IV-1-3-5-Comparaison des modes propres des polytypes ε-GaSe et δ-GaSe

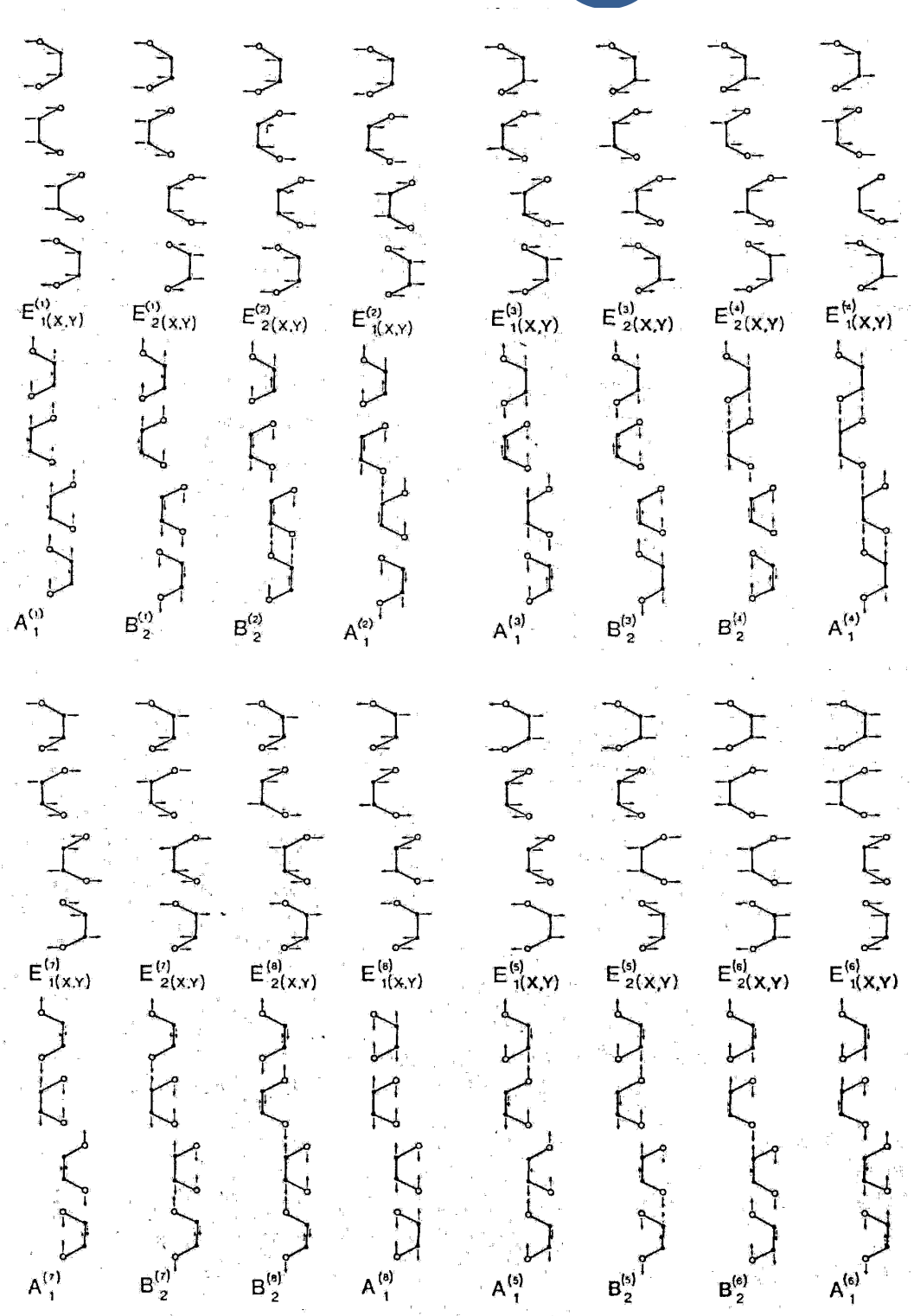
Le passage au polytype δ (Figure 5 Bis) s'accompagne de l'apparition de nouveaux pics Raman le premier a 13.1 cm^{-1} correspond très bien, au point de vue fréquence, au mode TA du polytype $E^{(4)}$.
Un tel repliement implique donc que, dans ce mode, deux feuillets vibrent en opposition de phase avec les deux feuillets adjacents.

En d'autres termes, le mode considéré est un mode de «double feuillet rigide ».
Cette interprétation est étayée par le fait que, en première approximation, le nombre d'ordre d'un tel mode doit être égal a celui du mode de feuillet rigide de 'ε' divise par $\sqrt{2}$, correspondant au doublement de la masse : c'est ce que l'on constate $19.2 / (\sqrt{2}) = 13.6$ cm-^{1}.

Ce mode peut correspondre soit au mode $E^{(1)}{}_2$, soit au mode $E^{(2)}{}_2$ de la figure 9**,** la différence entre ces deux modes se trouve dans le type d'interaction mise en jeu, dans le mode $E^{(1)}{}_2$ seule l'interaction du mode γ est sollicitée, alors que dans E, c'est celle du type β qui intervient. Une différence importante de ces deux interactions, devrait provoquer l'existence de deux pics séparés. Une différence plus faible entraînerait un élargissement d'un pic.
Il semble en effet qu'il y ait un élargissement, indiquant une légère différence entre ces deux types d'interactions γ et β .
Alors que la Raleigh et le mode $E^{(2)}{}_1$ à 19.3 cm^{-1} ont une largeur a mi - hauteur de 0.8 cm^{-1}, celle du mode 13.1 cm^{-1} est de un 1 cm^{-1}.
Par contre, le fait que le nombre d'onde du mode de feuillet rigide $E^{(2)}{}_1$ soit le même que celui du mode E_{2g} de ε-GaSe tend à montrer que les interactions γ et β, qui sont sollicités dans $E_1^{(2)}$, sont très peu différentes, la variation de l'énergie de liaison inter-feuillets peut aussi être estimée en comparant les flancs d'absorption optique des polytypes.
Cette comparaison a été faite entre les polytypes ε et δ, montre un pic excitonique à 2.004 eV dans ε et 2.026 eV dans δ-GaSe Cette différence d'énergie est très faible

(22 m eV) devant les énergies mises en jeu dans la détermination des structures de bande électronique.

La conclusion partielle que nous tirons de cette étude des modes de simples et doubles feuillets rigides est que le type d'empilement n'a que très peu d'influence sur l'intensité des forces de liaison inter- feuillet le mode d'énergie immédiatement supérieur est a 37.2 cm^{-1} .



Déplacements atomiques et symétries des modes propres de δ-GaSe. Les modes E_1 et A_1 sont actifs en Raman et en infrarouge, les modes E_2 seulement en Raman et les modes B_2 sont silencieux.

Figure 9

Il correspond a la représentation irréductible A_1, qui est le LA (A) du polytype γ. Il existe au centre de zone dans le polytype ε , mais n'est actif qu'en Infrarouge.

On peut estimer leurs fréquences à partir de celle du mode $A_1^{(2)}$ divisé par $\sqrt{2}$: soit σ (B_2) ~26.3 cm^{-1} .Ceci correspond au nombre du mode TA ($A_2^{4)}$) du poly type ε (σ ~ 25cm^{-1}).

A plus haut nombre d'onde, on retrouve un fort pic a 59.1cm^{-1} .Ce pic correspond au mode $E_1^{(4)}$ de la figure IV -4, en effet, c'est le mode de demi – feuillet rigide que l'on retrouve dans les polytypes γ et ε.

Cependant, contrairement a ce que l'on observe dans le polytype ε, il n'y a pas de pic bien individualise sur le flanc basse fréquence du mode $E_2^{(4)}$ .Il y a tous au plus un épaulement.
Un fait remarquable concernant le spectre Raman des polytypes de GaSe est la non – observation des règles de sélection, spécialement le mode E" (à 59 cm^{-1}).
Il a cependant été possible de montrer que ce mode est induit par les défauts :

Dans les spectres d'absorption, la largeur du pic excitonique est relie sans ambiguïté a la qualité du cristal.
En effet, la déformation mécanique d'un cristal provoque l'élargissement de l'exciton.
En Raman, le mode E"(59 cm^{-1}) n'apparaît que très faiblement dans les cristaux " parfait " dans les géomètres optiques Raman ou il est interdit, par contre, si l'on fait subir des déformations mécaniques à un cristal " parfait ", on fait augmenter le pic E " interdit.
Les conclusions de cette étude de la partie basse fréquence du spectre Raman des polytypes de GaSe sont :

- l'effet Raman est une sonde qui permet de déterminer le polytype, ou plus précisément le nombre de feuillets dans la maille élémentaire.

- Nous avons montre l'assistance et l'observabilité de la composante basse fréquence du doublet de Davydov a 60 cm^{-1} .Et nous proposons une explication pour la faible valeur de son tenseur Raman.

- Le type d'empilement de deux feuillets successifs (γ ou β) a très peu d'influence sur l'intensité des forces de liaison inter- feuillet.

- L'intensité du mode E" à 59 cm^{-1} dans une configuration ou il est interdit en Raman, est au même titre que la largeur de l'exciton, une mesure du désordre dans le cristal.

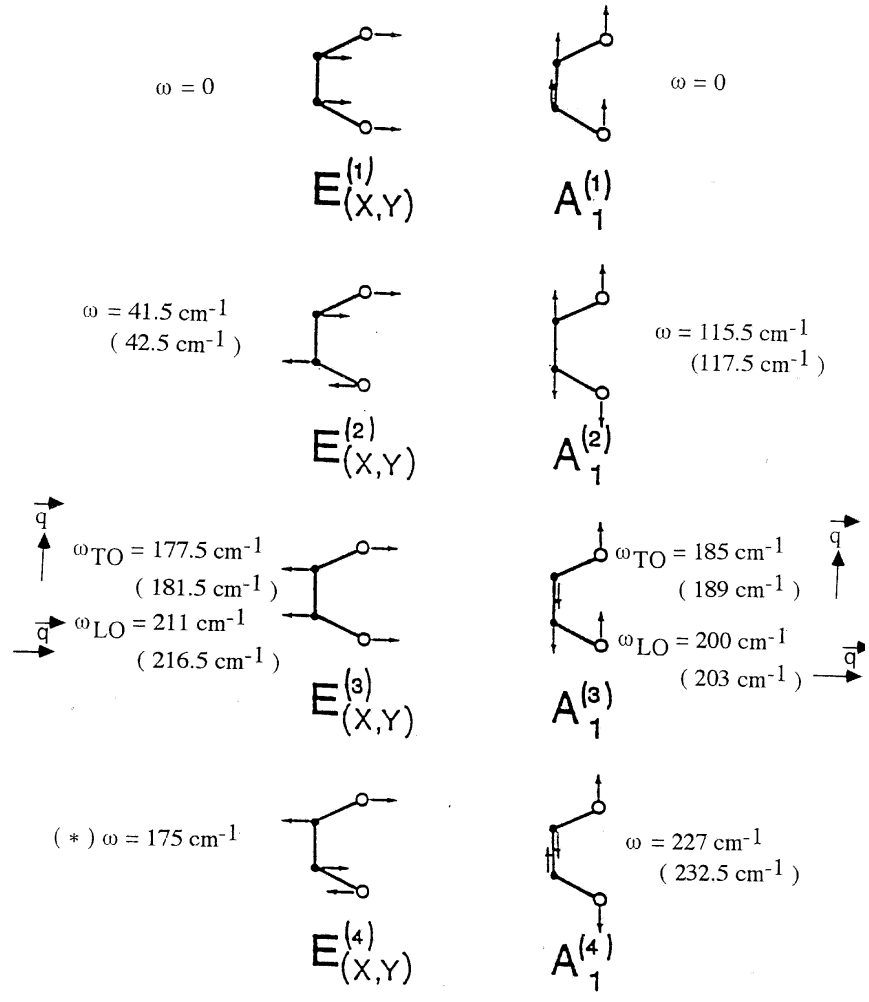


Figure-10 : *Déplacements atomiques et symétrie des modes propres de γ - InSe. Les valeurs des fréquences sont obtenues à T = 4 K.*

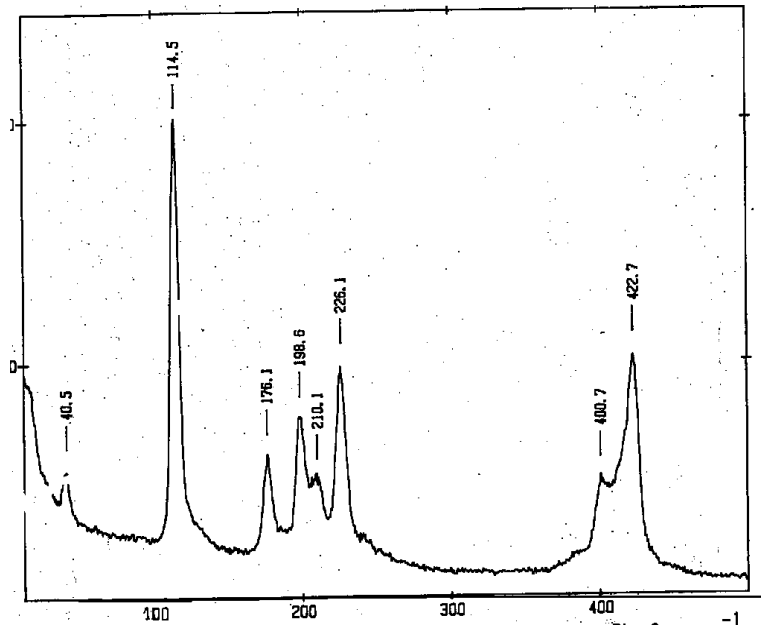


Figure -11:*Spectre de γ-InSe massif obtenu en résonance.*

V-2- Spectres Raman de InSe \ Si (111) massifs

IV-2-1- Modes Normaux de vibrations

Les spectres Raman observés sont ceux du polytype γ. Les vibrations du réseau sont donc constituées de 12 modes normaux dont 3 modes acoustiques (non observables en Raman) et 9 modes optiques observables.

La figure.10 présente tous les modes de vibrations apparaissants dans γ- InSe avec les déplacements correspondants des atomes avec leurs fréquences aux températures de 300 K et 5 K. Cette structure cristalline ne contient pas de centre de symétrie et tous les modes optiques sont actifs en Raman. Tous les modes de vibrations dans le plan des feuillets (modes E) sont doublement dégénérés. Les modes polaires $E^{(3)}$ et $A^{(3)}$ sont actifs en Raman et en Infrarouge (dans des directions orthogonales au vecteur d'onde du faisceau incident).

IV-2- 2- Résultats Raman

La figure 11 représente le spectre Raman d'un cristal γ - InSe du à un faisceau laser incident non polarisé sur une face parallèle au plan des feuillets en quasi-rétrodiffusion. Ce spectre à été enregistré à la température ambiante avec un laser à argon émettant des photons d'énergies de 2,41 eV en résonance.

Trois des quatre modes non polaires sont observées en Raman: $E^{(2)} = 41{,}5 cm^{-1}$, $A^{(2)} = 115{,}5\ cm^{-1}$ et $A^{(4)} = 227\ cm^{-1}$.

Pour faire apparaître clairement dans les spectres Raman, les modes polaires, la région ($175\text{-}214 cm^{-1}$), on doit travailler dans une géométrie particulière, c'est à dire en rétrodiffusion, et utiliser les faces parallèles et perpendiculaires aux feuillets.

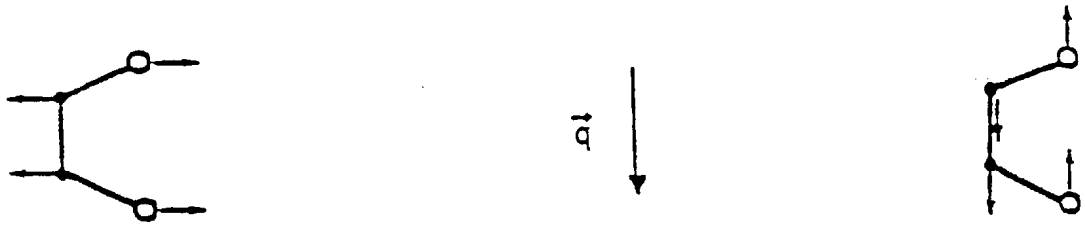
Les déplacements des atomes correspondants à différents modes optiques sont représentés sur les figures (12) et (13).

Lorsqu'on éclaire la face perpendiculaire à l'axe [111] (axe $\vec{C}$ de la cellule hexagonale, c'est à dire le champ électrique $\vec{E} \perp \vec{C}$, on fait apparaître les modes optiques $A^{(3)}$(TO) et $E^{(3)}$ (LO) puisque ces modes ont un vecteur d'onde parallèle à l'axe $\vec{C}$.

Tandis que lorsqu'on éclaire une face parallèle à cet axe (C), c'est à dire $\vec{E} // \vec{C}$, on fait apparaître les modes optiques A (TO) et E (LO) puisque ceux-ci ont un vecteur d'onde dans le plan des feuillets.

Sur la figure 11 où le spectre est enregistré en rétrodiffusion, parallèle à l'axe $\vec{C}$, on observe cependant sous la forme d'un épaulement E (LO) à 211 cm^{-1} qui devrait être interdit. Son apparition dans le spectre est due à la géométrie d'analyse optique qui n'est pas rigoureusement rétrodiffusée.

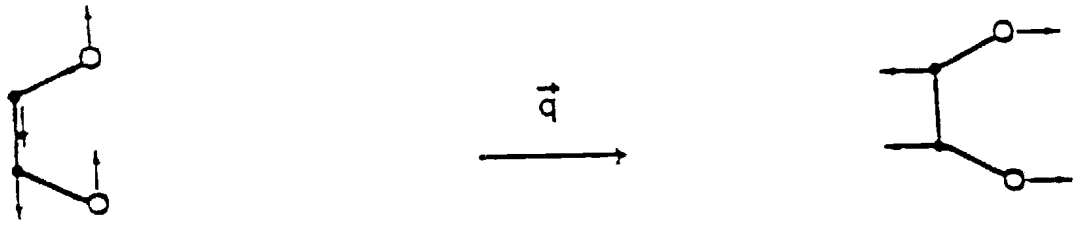
D'autre part. la raie incidente sur le matériau (λ = 514,5 nm) qui correspond à (E= 2,41 eV) à 300 K est quasiment en coïncidence avec l'énergie du second exciton de InSe [4] et le spectre Raman obtenu avec cette raie d'excitation est donc en résonance



$E^{(3)}(TO)$
$\omega = 177{,}5\ cm^{-3}$

$A^{(3)}(LO)$
$\omega = 200\ cm^{-3}$

Figure 12 : Phonon E^3 (TO) et A^3 (LO) de moment perpendiculaire aux plans des feuillets donc actifs en Raman dans une géométrie de rétrodiffusion selon la normale aux plans des feuillets.



$A^{(3)}(TO)$
$\omega = 185\ cm^{-3}$

$E^{(3)}(LO)$
$\omega = 211\ cm^{-3}$

Figure 13 : Phonon A^3 (TO) et E^3 (LO) de moment parallèle aux plans des feuillets donc actifs en Raman dans une géométrie de rétrodiffusion selon la normale à la tranche des feuillets.

au photon incident .Cette résonance qui, entraîne une forte amplification des pics Raman observés à 115,5 cm^{-1}, 200cm^{-1} et 227cm^{-1} ainsi que la bande du double phonon entre 400 et 435 cm^{-1} pourrait être responsable également du non-respect des règles de sélection permettant l'observation du mode $E^{(3)}$ interdit dans cette géométrie [5].
Nous avons présentés sur la figure 14 le spectre de InSe massif (obtenu par la méthode de Bridgman) en comparaison avec ceux des couches minces de InSe \ Si (111) (7 *7) pour des températures de substrat entre 300° et 320° et de rapport de pressions de Sélénium et de l'Indium 2,2 < R < 2,86.
Nous constatons que tous les modes caractéristiques de InSe massif sont visibles dans les couches minces .Il faut noter que l'augmentation du mode (LO) de InSe à 200cm^{-1} et de doubles phonons de InSe à 400 et 422 cm^{-1} est caractéristique du spectre en résonance [6].Les résultats Raman des couches minces de InSe montrent des déplacements vers les faibles fréquences par rapport au massif.
L'étude par spectroscopie Raman, des hétérostructures InSe \ Si (111) et GaSe \ Si (111) épitaxies par la M.B.E, montrent des déplacements vers les faibles fréquences pour ces deux systèmes par rapport aux massifs InSe et GaSe. Ils suggèrent quatre explications physiques pour ces déplacements en fréquences :
Soit un échauffement du film mince par rayonnement laser, ou bien les effets de cohérences latérales dues à la taille des cristaux, soit la formation des polytypes dans le même échantillon et enfin les effets de contraintes entre le substrat et le film
L'enregistrement des spectres Raman des mêmes films sous différentes puissances d'irradiations du laser entre 10w\$cm^2$ et 1000w\$cm^2$ montre l'absence des déplacements des pics spectraux en fonction de la puissance d'irradiations En ce qui concerne la taille des domaines, les résultats MET (Microscope) montrent que les domaines des couches de GaSe et InSe sont de l'ordre de 1000A°, tandis que la cohérence latérale a une influence en Raman pour des domaines inférieurs à 50 A°.
Les couches peuvent présenter des polytypes particuliers responsables de l'apparition des nouveaux modes dans la zone de Brillouin à K= 0 (Vecteur d'onde) qui, s'ils sont actifs en Raman, donnent lieu à des doublets de Davydov.
Enfin, l'effet de contrainte est généralement le plus important dans la croissance hétéro-épitaxiée en raison des désaccords de maille entre le substrat et le film .Mais il a été montré que [7] les couches minces de InSe et GaSe sur Si (111) sont relaxées, dés les premiers feuillets épitaxies, par les forces dipolaires de Van Der Waals.
De plus si l'on supposait que les films soient affectés par l'effet de contrainte, on devrait s'attendre, dans le cas de InSe et GaSe sur Si (111), à des déplacements de fréquences en sens opposé (Contraction pour InSe et dilatation pour GaSe) à cause du paramètre « a » du réseau; alors que les déplacements sont dans le même sens pour les deux composés, comme le montre la figure 15.
Il est difficile de donner une explication de ce décalage en fréquences .Cependant ,quelque soit la cause de ce décalage, on suppose qu'elle est liée à une forme ou une autre de désordre et donc qu'un faible décalage par rapport au massif est une indication d'une bonne qualité cristalline de la couche.

Le tableau ci-dessous (Voir figure 16) donne les fréquences des modes de vibrations d'InSe massif et des couches minces.
Dans le cas des films minces avec un rapport R = 2,2 ; nous remarquons, d'une part, les fréquences des modes ainsi que le rapport des intensités $A^2 \setminus E^3$ sont, en bon accord avec ceux du massif. D'autre part, la présence d'un pic à 18 cm^{-1} observé dans différentes couches peut-être expliqué par l'existence d'un défaut d'empilement (présence d'une phase ε en faible concentration.)
Nous concluons que l'analyse Raman des films InSe, préparé par la M.B.E, ne .sont pas affectés par des effets de contrainte (jusqu'à des couches d'épaisseurs e ≥ 500A°).
Le déplacement des fréquences de vibrations des modes normaux du cristal et la présence des modes interdits en Raman sont liés aux conditions de croissance.
Surtout au rapport du flux de pression Se \ In et à la température du substrat T_s.
Le cristal du film mince InSe dans le rapport R= 2,2 est plus proche du cristal massif que les autres films minces.

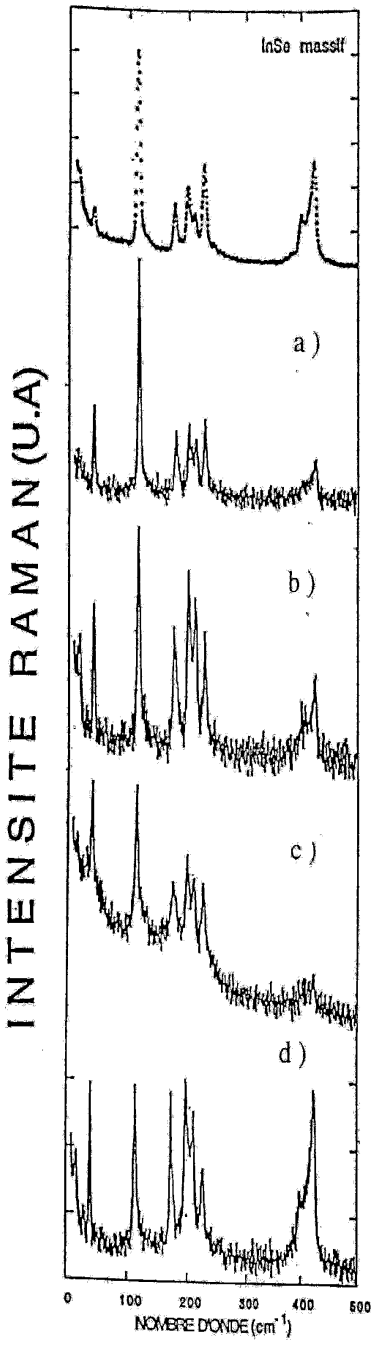
IV-3- Analyse Raman et Photoluminescence de couches minces de GaSe/Si (111)

IV-3-1- Introduction :

L'étude de GaSe sur un substrat de Si (111) ou Si (7*7) porte essentiellement sur les propriétés dynamiques vibrationnelles et optoélectroniques pour la caractérisation des couches minces d'épaisseurs 500A° < e < 2000 A°.
Les analyses Raman et photoluminescence ont permis de suivre l'évolution de la croissance de ces échantillons élaborés par épitaxie (M.B.E).

IV-3-2 - Propriétés vibrationnelles

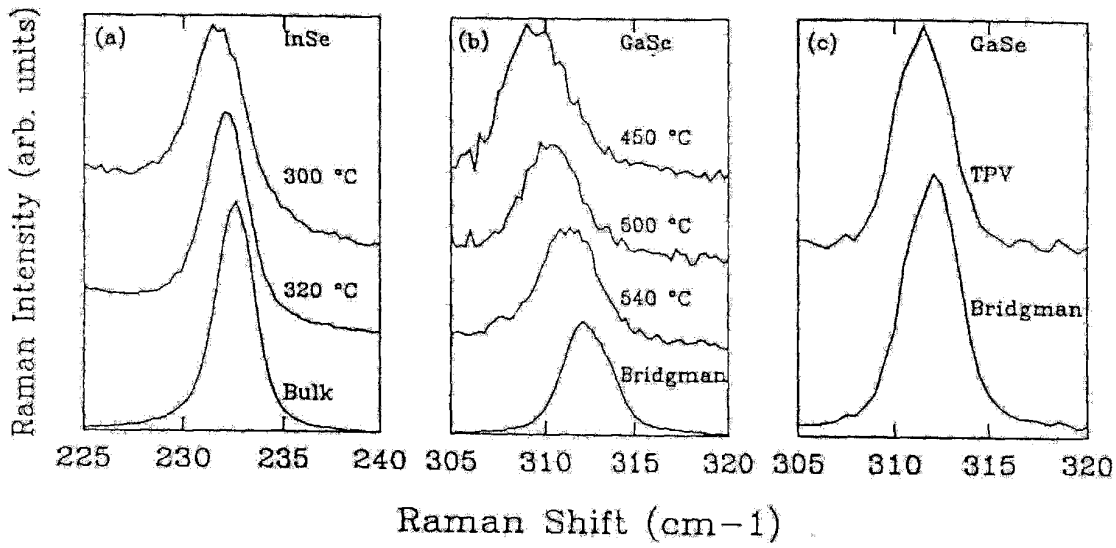
Les modes de vibrations du cristal observés en Raman permettent de déterminer la qualité cristalline, l'orientation des couches épitaxies, les défauts d'empilement, les impuretés et les contraintes éventuelles dues aux désaccords de maille aux interfaces.
La mesure de la qualité cristalline est basée sur une analyse comparative avec le matériau massif. Cela se fait par la comparaison des largeurs des raies et les décalages en fréquences. L'orientation des couches est définie à partir de l'étude de la symétrie des phonons et des règles de sélection de la théorie des groupes qui leurs sont associés.
Les couches déposées à basse température tant en substrat de Silicium (111) ou reconstruite (7×7), présentent des caractéristiques voisines.
Le polytype ε de GaSe est révélé par la présence d'un pic à 21cm^{-1}. Cette raie de vibration est acoustique dans une structure γ- GaSe, elle devient optique (donc observable en Raman ou Infrarouge) dans une structure ε - GaSe.



- Spectres Raman du cristal γ - InSe et des films minces de InSe / Si (111) - 7x7 obtenus avec la raie λ = 514,52 nm (2,410 eV) à 300 K.

(a)	R = 2,2	Ts = 300°C	e = 2500Å
(b)	R = 2,5	Ts = 300°C	e = 1900Å
(c)	R = 2,6	Ts = 300°C	e = 2200Å
(d)	R = 2,86	Ts = 320°C	e = 2800Å

Figure 14 : *Spectres Raman en résonance (E(laser) =2.410 eV), pour des échantillons d'épaisseurs différentes. Analysés à la température T~ 300°C. R = Se/In est le rapport de flux lors de la croissance M.B.E. des échantillons.*



Spectres Raman à basse température des films minces de InSe (a) et de GaSe (b) pour des différentes températures de substrats pendant la croissance.les spectres Raman de GaSe massif pour deux méthodes différentes de croissance (c).

Figure -15

	massif	R=2,2	R= 2,5	R= 2,6	R= 2,86
E^2 A^2 E^3TO E^3LO A^3LO A^4	**41,5** **115,5** **177,5** **211** **200** **227**	**41,5** **115,5** **177,5** **211** **195.5** **227**	**41** **114,** **5** **173** **210** **199** **226**	**40,5** **113** **174** **209** **197,5** **225**	**40,5** **113** **172** **210** **197,5** **226**
Rapport d'intensité A^2/E^3TO	0,24	0,20	0.53	0,32	0,83

Figure-16 : *Rapport des intensités Raman de deux modes A^3 et E^3TO pour des échantillons crus en M.B.E. à des rapports de flux R = Se/In différents.*

La présence d'un excès de Sélénium de phase trigonal est mise en évidence par l'apparition d'une bande asymétrique vers 250 cm^{-1}.

IV-3-3-Etude des propriétés électroniques par Photoluminescence

La photoluminescence des premières couches de GaSe/Si (111) confirme la présence assez forte d'une phase de Sélénium par la valeur du principal pic du spectre de sélénium correspondant à Eg = 1,8 eV ($\sigma = 14600cm^{-1}$) le caractérisant .Le spectre s'étendant de13200 cm^{-1} à 17500 cm^{-1}ne met pas en évidence la photoluminescence de GaSe.
Par contre les dernières couches de type GaSe / Si (111) / H passivé et de type GaSe (7*7) reconstruite à permis de mettre en évidence un spectre s'éloignant de celui de la phase de sélénium et décalé vers les fréquences excitoniques et bande interdite de GaSe mais sans jamais les atteindre toutes. Ce qui confirme l'étude par spectrométrie Raman à savoir la diminution des concentrations du Sélénium et l'amélioration des couches par la diminution des défauts d'empilements.

IV-3-4-Analyse Raman:

Le spectre de GaSe crut par des techniques différentes sur un substrat Si (111), sont montrés aux figures 17-a, 17-b et 17-c comparativement au massif figure 17-d.
Les échantillons analysés sont placés dans le vide d'un cryostat (10^{-9} Torr) à la température de l'Hélium liquide (T = 4 K). La raie Laser incidente sur l'échantillon est λ = 514,52 nm avec une géométrie optique de rétrodiffusion.
Dans ce cas les configurations Z (Y Y) Z et Z (X X) Z sont privilégiées mais la configuration Y (Z Y) Z est aussi permise avec une intensité faible car le rayon incident fait un angle non-nul avec l'axe Oz.
La théorie des groupes appliquée aux vibrations atomiques nous permet de prévoir une forte contribution des modes A'_1 et E'_{TO} et une plus faible du mode E'' de GaSe.

IV-3-5-Interprétation des spectres Raman:

1- figure 17-a :

Les modes A à 135 cm et 310 cm sont observés mais les modes E ne sont pas détectés. A contrario, les modes E sont anormalement amplifiés par comparaison aux massifs .Cela révèle la présence d'un certain désordre dans ε GaSe. Il s'agit d'un défaut d'empilement ou les axes C sont relativement désorientés.
De plus un pic asymétrique à 255 cm ne peut être assigné qu'à la présence du Sélénium monoclinique et triclinique (2 phases). D'ailleurs le recuit obtenu par laser de l'échantillon augmente l'intensité de cette raie de vibration et élimine toutes les autres raies À, E, E. Ce qui confirme les phases du sélénium qui demeurent seules dans l'échantillon au fur et à mesure qu'il y a la répétition du recuit.

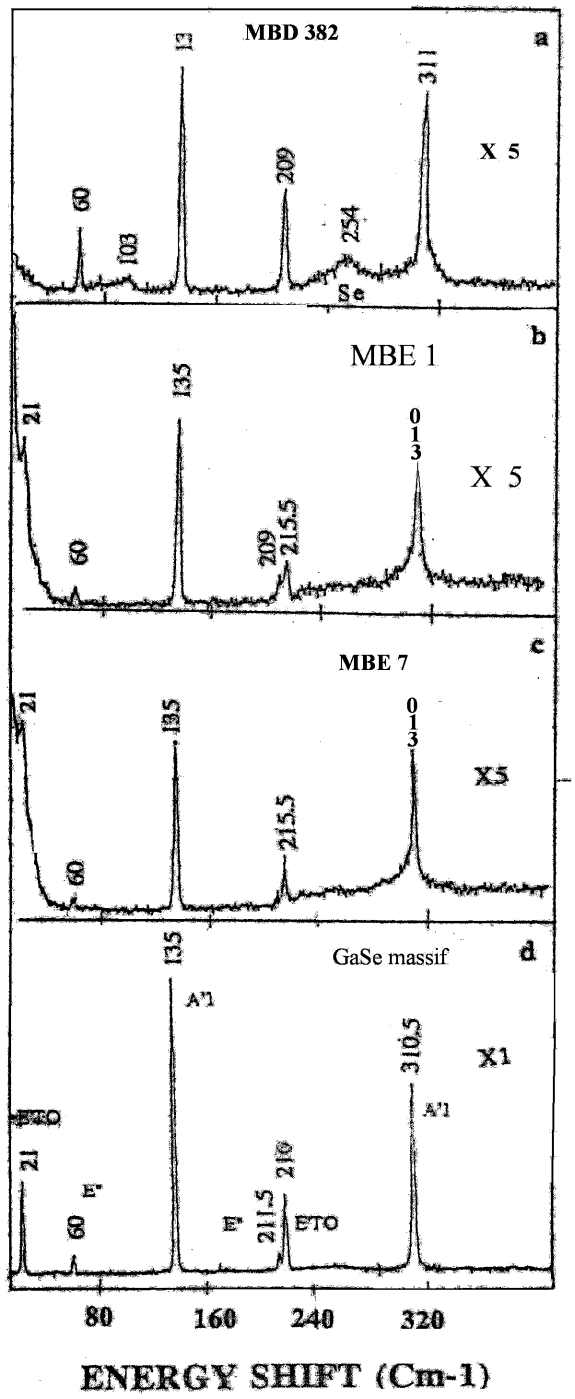


Figure -17

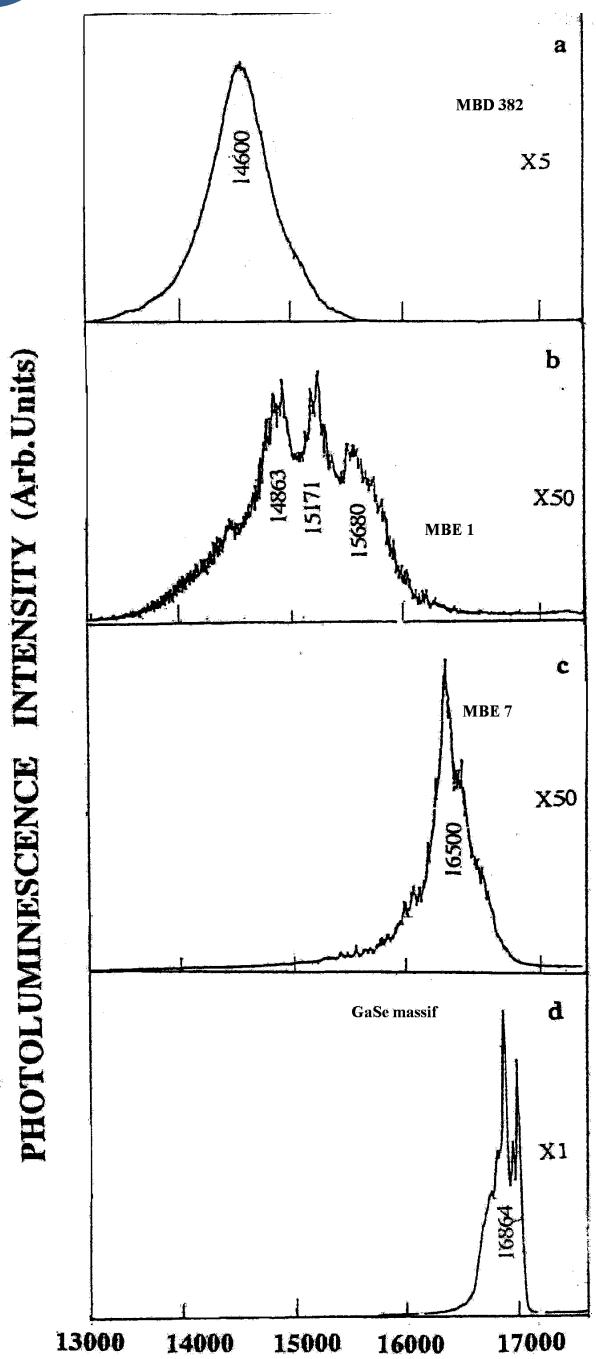


Figure -18

Figure -17: Le spectre Raman du composé GaSe crut par épitaxie sur un substrat Si (111) crus par des techniques différentes,sont montrés aux figures 17-a, 17-b et 17-c comparativement au massif figure 17-d

Figure -18 Les spectres de photoluminescence de GaSe des composés précédents sont illustrés 18-a, 18-b et 18-c pour les couches minces et celui du massif sur la figure 18-d. Dans la figure 18-a le pic de photoluminescence observé d'énergie E = 1,8 eV (σ = 14600 cm^{-1}) correspond au gap du Sélénium amorphe. Ce pic est assez loin de la bande interdite de GaSe. Ce résultat est en accord avec le spectre Raman de la figure 17 - a..

Dans la structure ε – GaSe, il existe bien une raie de vibration à 250 cm^{-1} (mode) visible en absorption infra – rouge mais non en spectroscopie Raman.

2-Figure-17-b

Les deux modes E à 21 cm et 215 cm sont observés. Leurs présences indiquent une bonne cristallisation de la phase ε - GaSe sur un substrat Si (111). Par contre le mode E"décroît notablement en intensité confirmant l'amélioration de la qualité de la structure de GaSe.

3 – figure 17- c

Le mode E" est inexistant et les modes E'_{TO} sont nettement mis en évidence .Les défauts à l'intérieur de GaSe sont notablement réduits. Le spectre Raman est presque similaire au massif de GaSe.

4-Figure 17-d:

Les modes normaux à 135 cm^{-1} et 310 cm^{-1}reliés à la symétrie A'_1sont clairement détectés aussi bien que les deux modes E à 21 cm^{-1} et 215 cm^{-1} ; Une faible contribution des modes E" à 60 cm^{-1} et 209 cm^{-1} sont observés en accord avec la géométrie optique.

IV-3-6-Interprétation des spectres de photoluminescence :

1-Figure–18–a :

Les spectres de photoluminescence de GaSe des composés précédents sont illustrés 18-a, 18-b et 18-c pour les couches minces et celui du massif sur la figure 18-d.
Dans la figure 18-a le pic de photoluminescence observé d'énergie E = 1,8 eV. (σ = 14600 cm^{-1}) correspond au gap du Sélénium amorphe. Ce pic est assez loin de la bande interdite de GaSe. Ce résultat est en accord avec le spectre Raman de la figure 17-a.

2-Figure-18 –b

On observe une large bande composée d'un certain nombre de pics qui sont pratiquement impossible à identifier mais correspondants à des niveaux d'impuretés d'énergies comprises entre 1,7 eV et 1,9 eV (Bande entre 14000 cm^{-1} et 16000 cm^{-1}).

3-Figure -18 - c :

Finalement, pour ce spectre un pic de photoluminescence apparaît proche de la valeur 16500 cm^{-1} (E= 2,06 eV) qui n'est pas loin du gap de GaSe massif indiqué dans le spectre de photoluminescence de la (Figure -18- d) avec une valeur (σ_g = 17000 cm^{-1} soit Eg = 2,11 eV à 300 Kelvin).
Quoi qu'il en soit, bien que le spectre Raman de l'échantillon (c) est très proche de

celui du massif de ε–GaSe, il n'en n'ait pas de même du spectre de photoluminescence.En effet sur la figure -18 les spectres de photoluminescence de GaSe des composés précédents sont illustrés 18-a, 18-b et 18-c pour les couches minces et celui du massif sur la figure 18-d.
Dans la figure 18-a le pic de photoluminescence observé d'énergie E = 1,8 eV (σ = 14600 cm^{-1}) correspond au gap du Sélénium amorphe. Ce pic est assez loin de la bande interdite de GaSe.

IV – 4 - Etude théorique de la variation de l'intensité Raman en fonction de l'épaisseur de la couche

IV- 4- 1- Etude théorique

a) - Etude d'une couche semi infinie

D'après l'étude faites par Loudon [1] la relation entre l'intensité de la diffusion Raman et la fréquence excitatrice dans le cas où cette fréquence est voisine d'une raie ou d'une bande d'absorption du cristal diffusant et semi infini (Voir figure 19).

$$I_2(0) = RI_1(0)\left[\frac{1}{(R + \alpha_1 + \alpha_2)}\right]\{1 - \exp[-(R + \alpha_1 + \alpha_2)]L\}$$

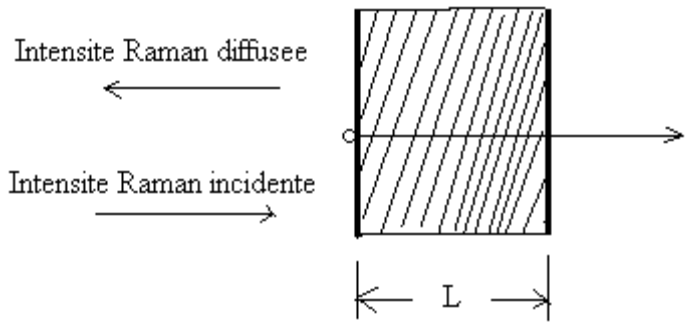


Figure 19:

Figure 19

b)- Etude d'une couche mince

Avec R : efficacité Raman (donc l'intensité des raies Raman) qui dépend de la géométrie optique adoptée pour une fréquence de vibration donnée.
Et r : coefficient de réflexion à l'interface Air \ GaSe ou InSe

I_1 (o)[ω_1] et I_2 (o)[ω_2] les intensités laser incidentes et diffusées au point O et aux fréquences ω_1 et ω_2 .

Mais si L << ($\alpha_1 + \alpha_2$) pour des couches ultraminces, alors l'intensité devient :

$$I_2 (0) = [I_1 (0) R (1-r^2)]. L$$

La relation précédente montre que $I_2 (O) = k. L$ est une fonction linéaire de l'épaisseur L. De plus la constante de proportionnalité contient R l'efficacité Raman qui dépend de ω_2 donc du mode de vibration

IV- 4-2- Etude expérimentale :

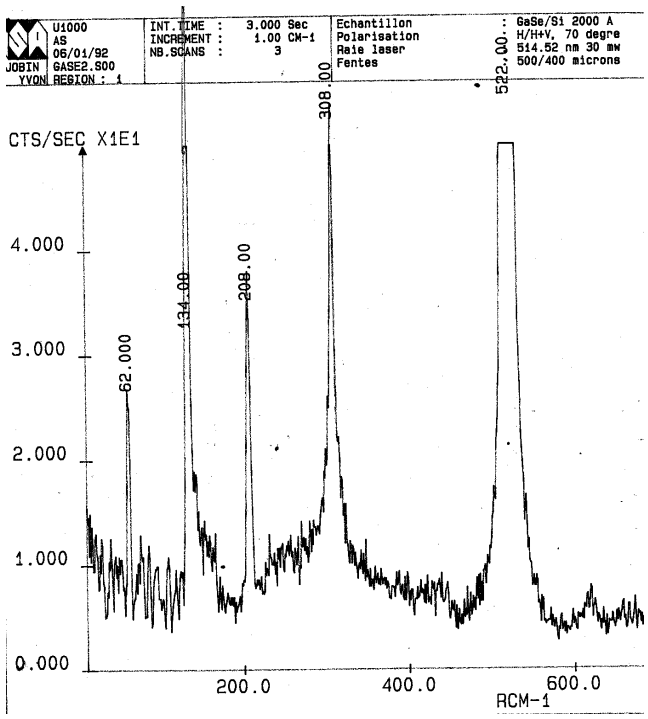
La figure 20 montre les spectres Raman de quatre échantillons d'épaisseurs respectives 2000 A°, 1500A°, 1000A° et 450A°. On a choisi quatre (4) modes de vibrations $E''^{(2)}$ (60 cm^{-1}), $E''^{(4)}$ (207 cm^{-1}), $A'_1{}^{(2)}$ (133 cm^{-1}), $A'_1{}^{(1)}$ (307 cm^{-1}).
Pour chaque mode, on mesure les intensités Raman des quatre échantillons.

On trace, ensuite, la courbe de l'intensité Raman (en unités arbitraires u.a) en fonction de l'épaisseur e (en nanomètres). On constate que pour (Voir figure 21) chaque mode de vibration (donc fréquence) il y a :

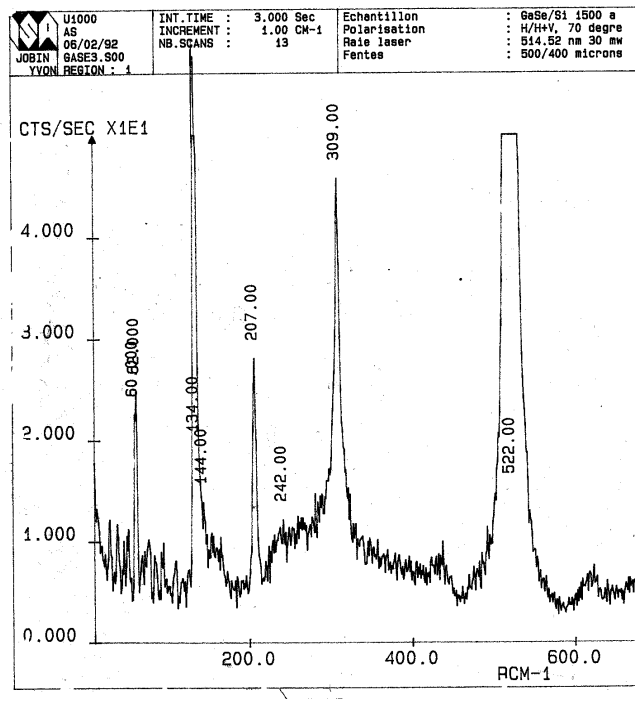
- Effectivement linéarité entre l'intensité et l'épaisseur et que la constante de proportionnalité dépend de l'efficacité Raman R donc du mode de vibration

- Que toutes les courbes ne passe pas par l'origine (mais tout prés). Ce qui peut être expliquées par les incertitudes des mesures ou bien par la diffusion de l'air résiduel (vide non – parfait).

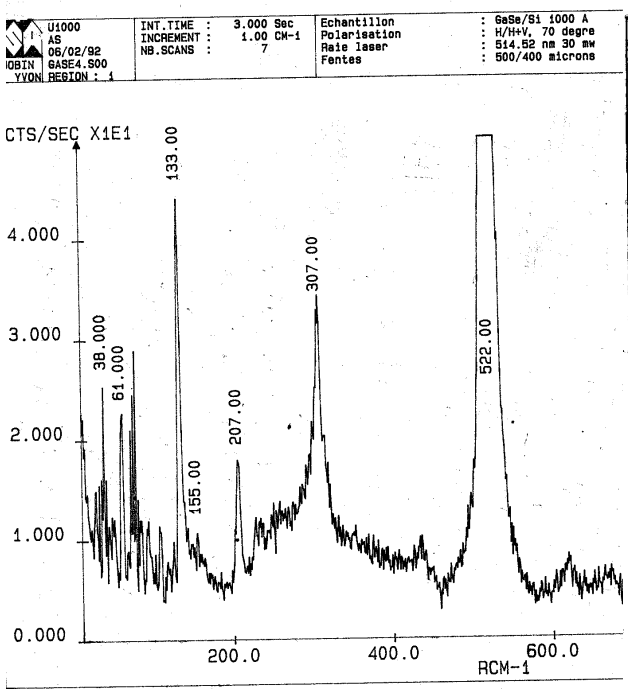
On peut en déduire qu'il y a cohérence avec la théorie si on tient compte des erreurs de mesures et du bruit de fond (dont les causes sont la diffusion de l'air résiduel et la thermoluminescence phononique. Ce dernier correspond à une intensité de 3 u.a.
Conclusion il n'est pas possible de caractériser des couches des lamellaires d'épaisseurs inférieurs à 400 A.



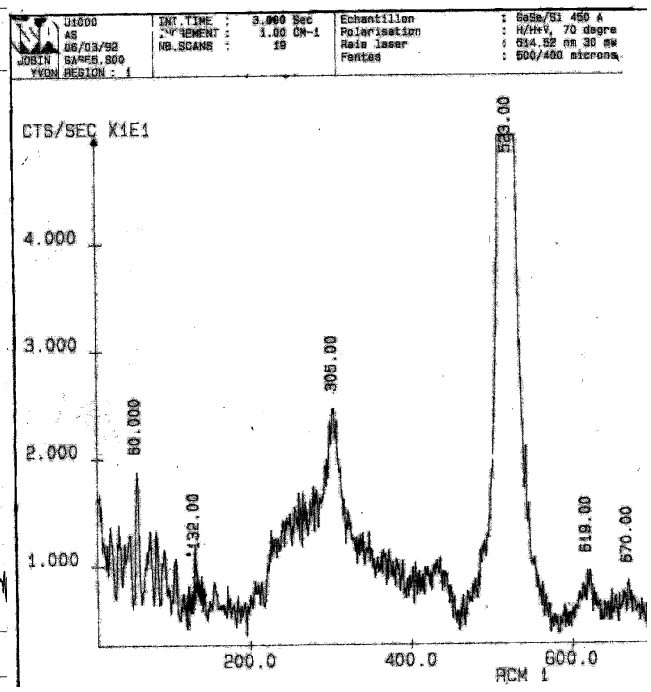
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 20 : (*a), (b), (c), (d) Spectres Raman respectifs des échantillons d'épaisseurs 2000A, 1500A, 1000A° et 450A°. Les raies observées sont à 60 cm^{-1}, 133 cm^{-1},*

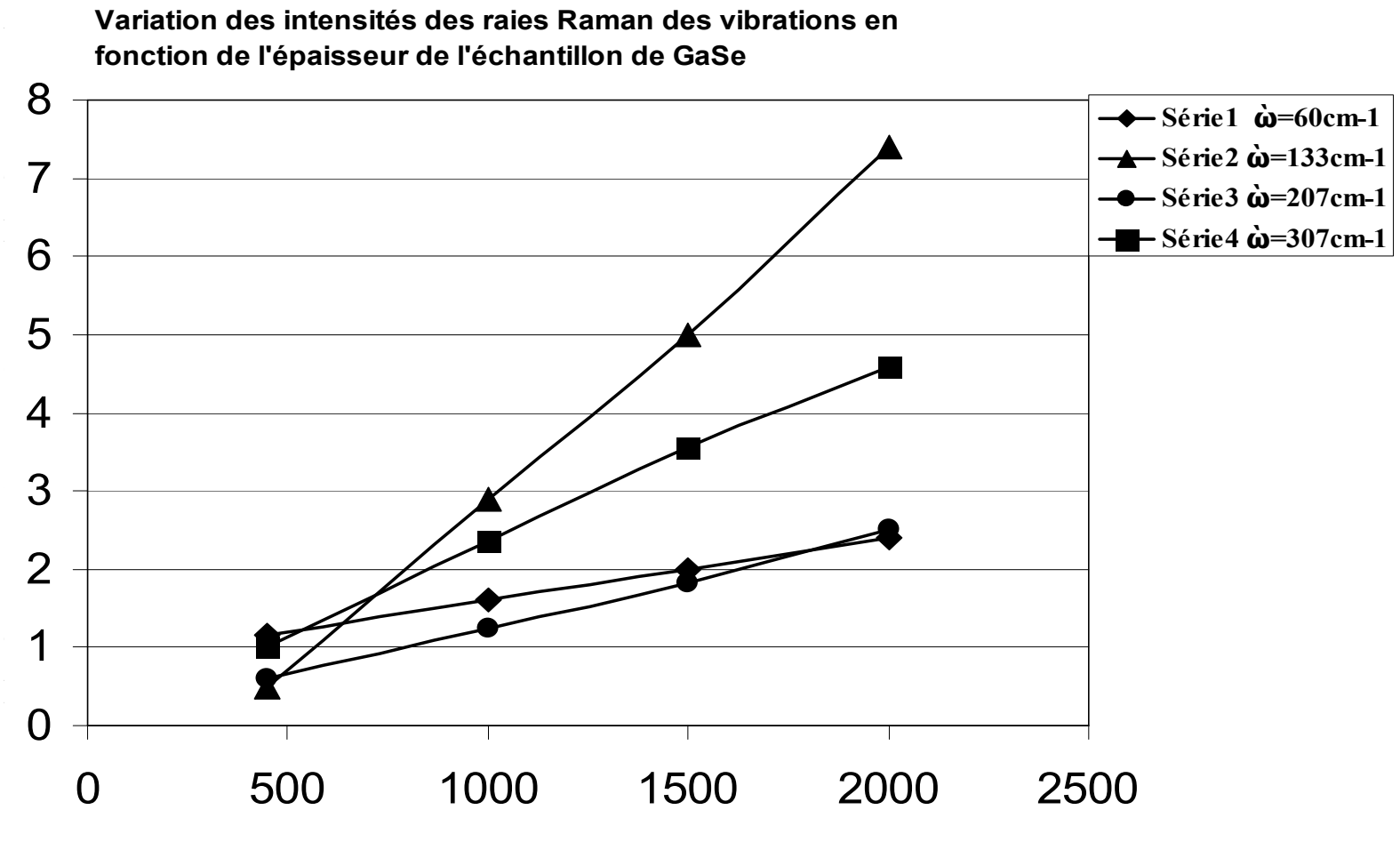


Figure-21 : *Variation de l'intensité de la raie Raman en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. On a considéré 4 raies de vibrations correspondantes aux modes* $E''^{(2)}$ *(60* cm^{-1}*),* $A'_1{}^{(2)}$ *(133* cm^{-1}*),* $E''^{(4)}$ *(207* cm^{-1}*), et* $A'_1{}^{(1)}$ *(307* cm^{-1}*). Chaque courbe est une droite.*

CHAPITRE IV

1) R.M HOFF Dissertation, Simon Fraser University , Canada (1975)

2) POLIAN.K. KUNC and A.KUHN: Solid. .communication.19.1079 (1976)

3) Voir par exemple : M.BORN and K.Huang : Dynamical theory of crystal lattices , Oxford University Press (1954) , Eq. (23-3) , (39-14) ,et (49-5)

4) S.S. IYER, R.A.A KUBIAC and E.H.C. PARKER, "Molecular Beam Epitaxy" vol.I, .C.R.C Press, Inc., Boca Raton, Florida; 32-61; 1988

5) J.F.MOHRANGE, M. JOUANNE, V. LE THANH, M. .A.KANEHISHA, I.IVANOV, R.SCHWARCZ Proceedings 22nd ICPS (Vancouver 1994)

6) M.JOUANNE? C.JULIEN, "Microionics Solid States Integrable batteries", ed. M. Balkanski, Elsevier Science Publisher,1991.

7) K.TAGAYANAKI, Y.TANISHIRO., M.TAKAHASHI and S.TAKAHASHI, Surf.Sci. 164 (1985) 367

8) S. POPOVITCH, A. TONEJK, B. GRZETA-PLENKOVIC, B . CELUSTKA. R. TROJKO, J. Appl. Crystallog. 12 (1979) 416

CHAPITRE V

Etude théorique et expérimentale de la dynamique des vibrations des réseaux de couches minces de GaSe et InSe

V–1– Etude théorique:

V-1-1-Introduction :
V-1-2- Modèle de chaînes linéaires de Wieting appliquées aux lamellaires.
V-1-2-1 – Etude des vibrations de grandes longueurs d'ondes
V-1-2-2 Modèle de Wieting.

V–2–Application pour l'étude des modes de vibrations des composés GaSe et InSe

V-2-1- Applications aux composés GaSe et InSe pour l'obtention des fréquences de vibrations
V-2-2-Calcul littéral des constantes élastiques de GaSe et InSe

V-3- Calcul des valeurs des constantes élastiqes des composés GaSe et InSe

V-3-1 Calcul des constantes d'interactions de ε – GaSe

1–Calcul des constantes d'interactions intra-couches Ga–Se: C_ω
2 –Calcul des constantes d'interactions inter-couches Se–Se : C_b
3 -Calcul des constantes d'interactions métalliques Ga –Ga soit Cg.
:

V-3-2 Calcul des constantes d'interactions de ε – InSe:

1–Calcul des constantes d'interactions intra – feuillets C_ω :
2– Calcul des constantes d'interactions inter – feuillets : C_b
3– Calcul des constantes d'interactions entre les atomes métalliques In–In: C_g.

V-4– Déduction des autres modes de vibrations des composés GaSe et InSe(type ε) :

CHAPITRE V

Etude théorique et expérimentale de la dynamique des vibrations des réseaux de couches minces de GaSe et InSe

V – 1 – Etude théorique :

V-1-1-Introduction :

Les modes de vibrations des phonons de grandes longueurs d'onde ($\lambda \rightarrow \infty$) des cristaux de GaSe et de InSe ont été étudiés et analysés par la spectroscopie Raman dans le chapitre IV.
Cette étude à montré que les feuillets individuels de ces cristaux interagissent faiblement et qu'aussi les fréquences de vibrations des phonons de la maille primitive sont approximativement égales à ceux d'un seul feuillet.
En théorie, les mouvements des atomes autour de leurs positions d'équilibre sont décrits par la dynamique du réseau. La connaissance exacte des forces inter - atomiques et par conséquents des potentiels d'interactions entre les atomes permet de calculer les fréquences propres de vibrations et les déplacements atomiques. Cette approche est malheureusement trop peu développée, et bute sur la méconnaissance de la plupart des potentiels atomiques
Seul un petit nombre de corps cristallins simples tel que le Silicium ou le Germanium (1), (2) ont été étudiées de cette manière (Voir thèse de Pollian)
Dans la majorité des cas, les potentiels sont inconnus et on est obligé de procéder à l'inverse. C'est à dire, des fréquences de vibrations on déduit les forces d'interactions (donc les potentiels).
A cette fin on construit des modèles théoriques qui permettent une comparaison avec l'analyse spectrale.
Le premier modèle de dynamique de réseau pour les cristaux lamellaires a été proposé par Wieting (3).
C'est un modèle de chaînes linéaires mettant enjeu des interactions intra – feuillets de type Sélénium - Indium et Indium- Indium ; et inter- feuillets du type Sélénium – Sélénium à l'intérieur de la maille primitive et en considérant les plus proches voisins seulement. (Voir figure-1). De plus connaissant :

- Dune part, les déplacements atomiques dans la cellule primitive par l'étude de la théorie des groupes du réseau cristallin auquel appartient la couche semi-conductrice du cristal lamellaire.

- D'autre part, la connaissance du tenseur Raman de ces mêmes couches et celle de la géométrie optique adoptée lors de l'analyse expérimentale, on peut identifier les

fréquences des raies du spectre Raman correspondants avec tous les modes de vibrations normales du cristal. (Voir chapitre IV).

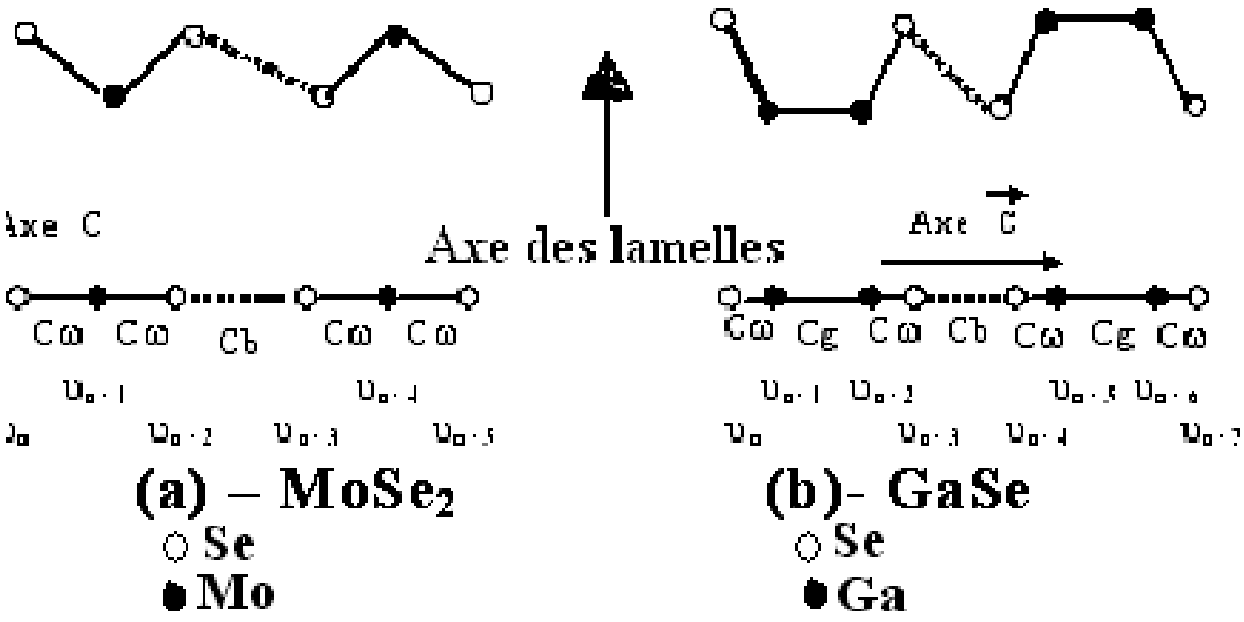


Figure.1: *Modèle de chaînes linéaires applicables aux composés lamellaires*
(a)- Cas du lamellaire $MoSe_2$: 6 atomes dans la maille élémentaire reparties sur deux feuillets donc 18 modes de vibrations (dont trois de translations acoustiques et 15 optiques).
(b)- Cas du lamellaire GaSe (ε etβ) : 8 atomes dans la maille élémentaire reparties sur deux feuillets donc 24 modes de vibrations (dont trois de translations acoustiques et 21 optiques).

V-1-2 Modèle de chaînes linéaires de Wieting appliquées aux lamellaires.

V-1-2-1 – Etude des vibrations de grandes longueurs d'ondes ($\lambda \to \infty$ et $\lambda >> c$ le paramètre du réseau i.e. $k \to o$).

Dans ce modèle on tient compte des interactions inter feuillets et intra- feuillets.

Il a été applique pour presque tous les lamellaires .Pour chaque atome (In, Ga ou Se) on ne tient compte que de l'influence de ces plus proches voisins et on néglige celle des suivants. Dans notre cas de couches minces et ultraminces analysées ont des épaisseurs $d \leq 1000A°$, les effets de surface peuvent jouer un rôle non négligeable.
Pour corroborer notre modèle avec la réalité, on fait une étude en trois étapes :

- Etape 1:

On calcule les expressions littérales des fréquences de vibrations, déduites d'une analyse mécanique et cristalline, (On utilise pour cela l'équation fondamentale de la dynamique et la théorie des groupes).

Etape 2:

À partir de trois valeurs de fréquences des vibrations transversales identifiées dans le spectre Raman expérimental (Voir chapitre IV), on calcule d'abord les constantes élastiques d'interactions de cisaillements C_i^s. On fait de même pour les constantes élastiques de compression C_i^c.

Etape 3:

Connaissant les 6 constantes C_i^j, on déduit toutes les autres fréquences des modes de vibrations.

V-1-2-2 Modèle de Wieting :

a)- Introduction

Les investigations sur les lamellaires, montrent que les interactions inter feuillets sont faibles devant celles à l'intérieur du feuillet.
Dans les spectres de vibrations Raman obtenus, les modes se référant au premier cas se situent aux basses fréquences tandis que ceux relatifs au deuxième aux hautes fréquences.
« La chaîne linéaire » est supposée parallèle à l'axe $\vec{C}$ (voir figure-1) et on ne tient compte que des interactions entre proches voisins, c'est à dire des interactions Ga - Ga, Se – Se et Ga - Se à l'intérieur de la molécule, $(GaSe)_2$, correspondantes aux structures ε et β citées dans le chapitre 1. Les groupes d'espaces qui leurs correspondent sont D_{3h}^1 et D_{6h}^4.
La figure 1 montre que les plans ⊥ aux lamelles (qui sont // à l'axe $\vec{C}$) contiennent un seul type d'atomes, aussi les modes normaux de vibrations sont rigides (c'est à dire le plan d'atomes reste parallèle à lui même lors du mouvement de vibration).
De la théorie des groupes, on déduit les types de vibrations de la symétrie D_{3h}^1 et D_{6h}^4 correspondants respectivement aux polytypes ε - GaSe et β - GaSe (Idem pour InSe)
Pour calculer les fréquences des modes normaux de la structure γ de symétrie C^5_{3v} dont la cellule primitive est contenue dans un feuillet, on annule la constante d'interaction inter feuillets c'est à dire $C_b = 0$.
Les déplacements atomiques des modes normaux de vibrations sont : soit parallèles ou perpendiculaires à l'axe $\vec{C}$.

b)- Equations dynamiques des vibrations.

L'équation fondamentale de Newton appliqué à la dynamique des vibrations normales des plans atomiques peut être écrite sous la forme :

$$M_n \frac{d^2\upsilon_n}{d^2t} = \sum C_{nm} (\upsilon_m - \upsilon_n) \qquad (1)$$

Avec $\upsilon_n = A \exp(kx_n - \omega t)$ où $k \sim o$ et $x_n = n\,C$; C : paramètre de la maille primitive suivant l'axe Oz.

D'où $- M_n \omega^2 \upsilon_n = \sum C_{nm} (\upsilon_m - \upsilon_n)$ (2)

Où M_n : masse de l'atome vibrant dans le plan numéro 'n'
ω : Fréquence angulaire du mouvement vibratoire correspondant à la solution.
υ_n et υ_m sont les déplacements normaux des plans n et m.
$C_{n\,m}$ constante élastique d'interaction entre les plans d'atomes.
Il y a en tout six constantes pour chacun des composés GaSe et InSe. Trois de compression notes C_g^c, C_ω^c, et C_b^c correspondants aux ondes longitudinales et trois de cisaillement correspondants aux ondes transverses C_g^s, C_ω^s et C_b^s.
Les sigles « c « et « s » viennent de l'anglais : compression et shear qui ont le sens de longitudinal et transversal.

V–2–Application pour l'étude des modes de vibrations des composés GaSe et InSe

V-2-1- Applications aux composés GaSe et InSe pour l'obtention des fréquences de vibrations

a)-Applications aux composés ε–GaSe et ε-InSe

La figure.2 nous montre les modes normaux de vibrations fondamentales déduits de la théorie des groupes appliquées au groupe d'espace D_{3h}^1 auquel appartient ε - GaSe ou InSe. La symétrie du groupe implique que les atomes de même nature ont des amplitudes égales mais peuvent être en phase ou opposition de phase.
En utilisant l'équation (2), on explicite les équations du mouvement:

On a:
a) $- M_n \omega^2 \upsilon_{n+1} = C_\omega(\upsilon_n - \upsilon_{n+1}) + C_g (\upsilon_{n+2} - \upsilon_{n+1})$.
b) $- M_{n+2} \omega^2 \upsilon_{n+2} = C_g (\upsilon_{n+1} - \upsilon_{n+2}) + C_\omega (\upsilon_{n+3} - \upsilon_{n+2})$.
c) $- M_{n+3} \omega^2 \upsilon_{n+3} = C_g (\upsilon_{n+2} - \upsilon_{n+1}) + C_b (\upsilon_{n+4} - \upsilon_{n+3})$.

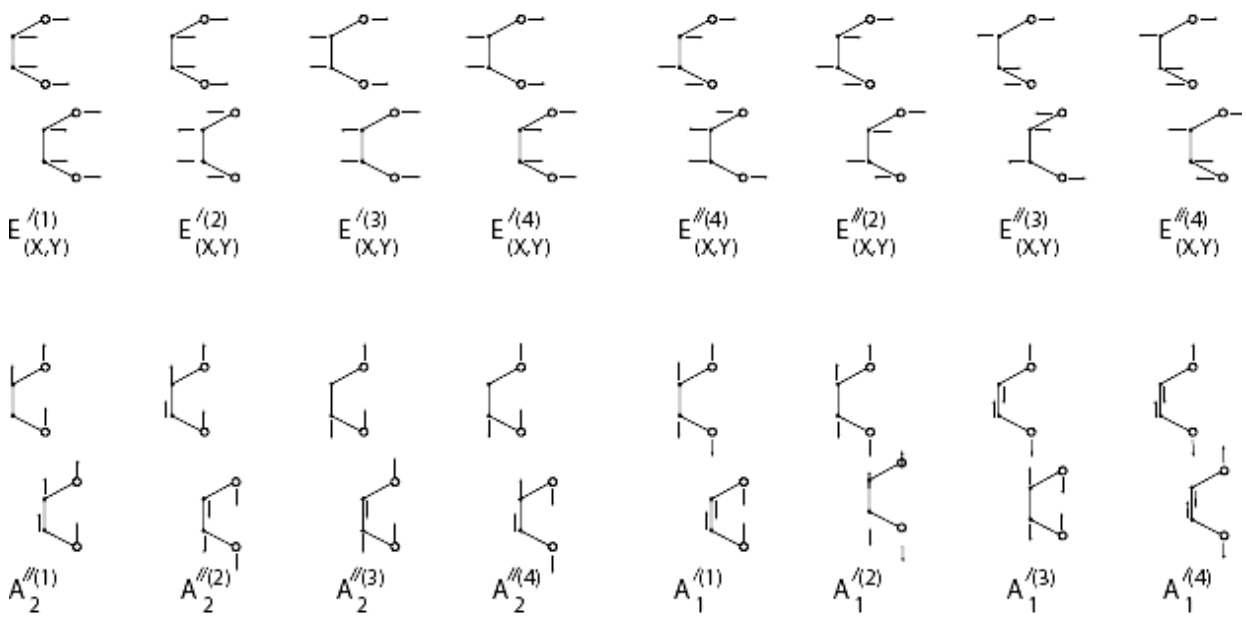
Dans le cas de GaSe : υ_{n+1} correspond au mouvement de gallium
υ_{n+2} aussi au gallium et υ_{n+3} à celui du sélénium (Voir figure 1).
Ainsi les équations (a) et (b) sont identiques car les atomes de gallium subissent les mêmes interactions de constantes élastiques C_ω et C_g avec :

$$M_{n+2} = M_{Ga} \quad \text{et} \quad M_{n+3} = M_{Se}$$

b)- Détermination des modes normaux des vibrations par la théorie des groupes

L'analyse vibratoire du modèle de ε - GaSe et InSe (valable aussi pour le polytypeβ) consiste à recherches théoriquement le nombre de modes normaux de vibrations à travers les représentations irréductibles du groupe d'espace correspondant aux

vibrations fondamentales à l'aide des tables caractérielles du groupe l'espace D_{3h}^{1}.pour le polytype ε (ou β).
L'énergie totale dans la maille cristalline = L'énergie potentielle totale + L'énergie cinétique des vibrations, soit :



Déplacements atomiques et symétrie des modes propres de Gase. Les modes E' sont actifs en Raman et en infrarouge, les modes E" et A_1 seulement en Raman et les modes A"$_2$ seulement en infrarouge.

Figure 2 *: Modes de vibrations de ε-GaSe.Les flèches indiquent les déplacements u_n et v_n des atomes In (Ga) et Se*

Si E_c = Energie cinétique, E_p = Energie potentielle et E_T = Energie totale

$$E_T = E_p + E_c$$

$$E_T = \tfrac{1}{2} \Sigma_n (C_{nm} V n^2) + \tfrac{1}{2} \Sigma_n (D_n V'n^2)$$

V n = déplacement normal du n $^{\text{nième}}$ atome de la maille primitive du cristal.

V'n = Vitesse de déplacement du même atome.

C_{nm} : constante d'interaction entre le $n^{ième}$ atome et le $m^{ième}$ atome de la maille primitive.

D_n : Composante du tenseur de masse du $n^{ième}$ atome de cette même maille.

L'invariance de l'énergie totale E_T par les opérations de symétries du groupe ponctuel auquel appartient ε-GaSe induit une restriction sur le nombre des modes de vibration. Ils n'en subsistent que ceux pour lesquelles le centre de gravité de l'ensemble des atomes en mouvement de la maille primitive est fixe.
Si N est le nombre d'atomes par maille élémentaire (dans GaSe - ε il y a 4 Gallium et 4 Sélénium, donc N=8) il y a 3N = 24 degrés de liberté dont 3 sont acoustiques (non observables en Raman) et 21 optiques (observables en Raman et Infrarouge).

En se référant à la figure 2 pour les modes de vibrations normaux et en portant les valeurs littérales des amplitudes dans le système d'équation dynamique, on en déduit les fréquences correspondantes.
On développera pour l'exemple le calcul pour les modes $E^{/(1)}$, $E^{/(3)}$, $A_2{}''^{(1)}$, $A_2{}''^{(3)}$.
Les 2 premiers modes sont transversaux et les 2 derniers longitudinaux.
Pour les autres modes (groupés par quatre) on se réfère au tableau (V-3) qui résume les résultats obtenus par la même méthode.

V-2-2-Calcul littéral des constantes élastiques de GaSe et InSe

1 - Modes $E^{/(1)}$, $E^{/(3)}$, $A_2{}''^{(1)}$, $A_2{}''^{(3)}$

$$\upsilon_n = \upsilon_{n+3} = \upsilon_{n+4} = \upsilon_{n+7} = A \text{ et } \upsilon_{n+1} = \upsilon_{n+2} = \upsilon_{n+5} = \upsilon_{n+6} = B \text{ (Voir Figure 3)}$$

$$(- M_{Ga}\,\omega^2 + C_\omega)\,B + (- C_\omega)\,A = 0$$

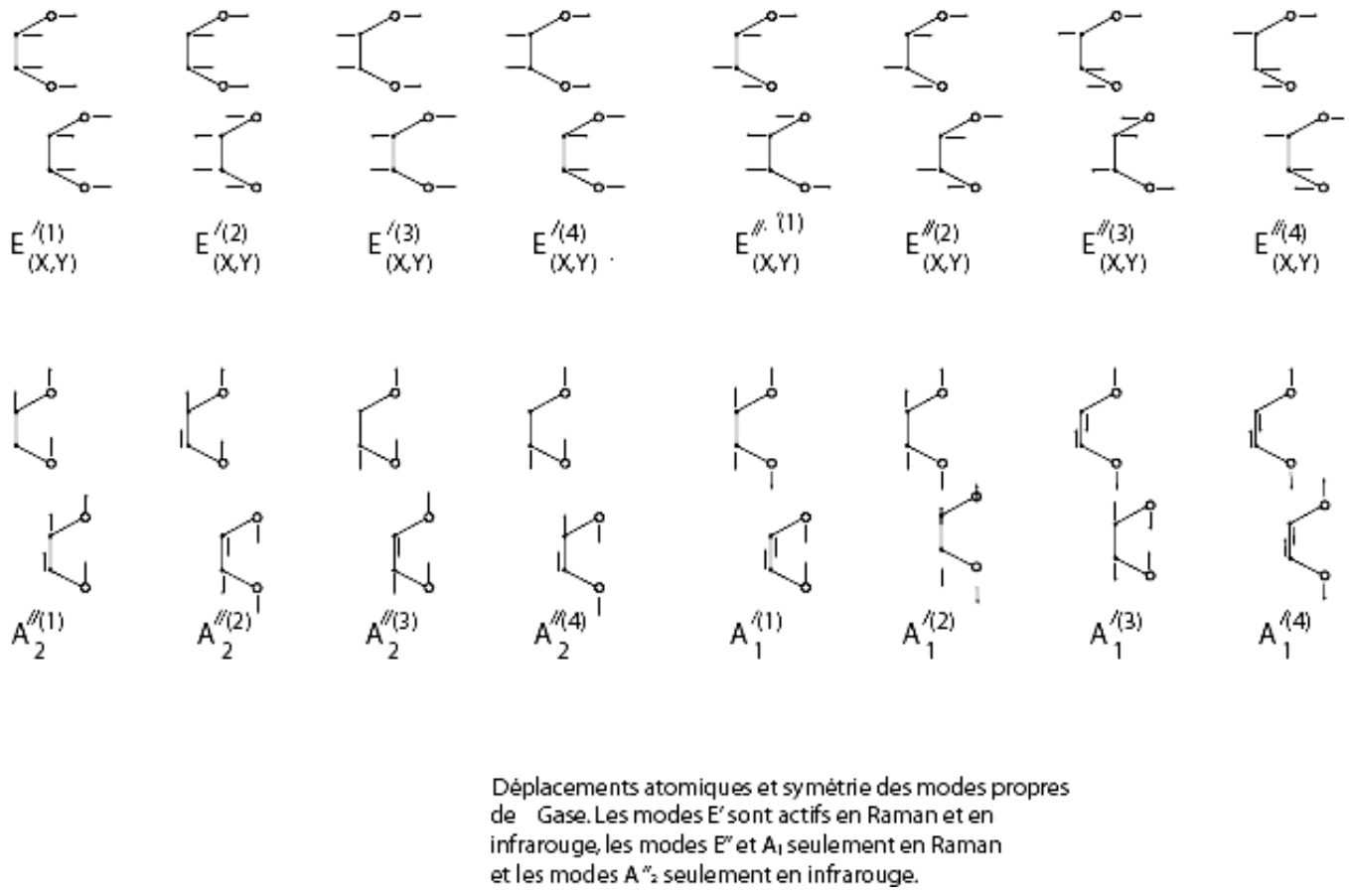
$$(- C_\omega)\,B + (- M_{Se}\omega^2 + C_\omega)\,A = 0$$

Ce système a une solution triviale non – nulle si le déterminant est nul ; soit :

$$\omega^2 [\, M_{Ga}\, M_{Se}\, \omega^2 - (M_{Ga} + M_{Se})\, C_\omega \,] = o$$

Les solutions sont :

$$\omega^2 = o \quad \text{et} \quad \omega^2 = \frac{C_\omega}{M} \quad \text{avec} \quad M = \frac{M_{Ga}\, M_{Se}}{M_{Ga} + M_{Se}}$$



Déplacements atomiques et symétrie des modes propres de Gase. Les modes E' sont actifs en Raman et en infrarouge, les modes E'' et A_1 seulement en Raman et les modes A''$_2$ seulement en infrarouge.

Figure 2 : *Modes de vibrations de ε-GaSe.Les flèches indiquent les déplacements u_n et v_n des atomes In (Ga) et Se*

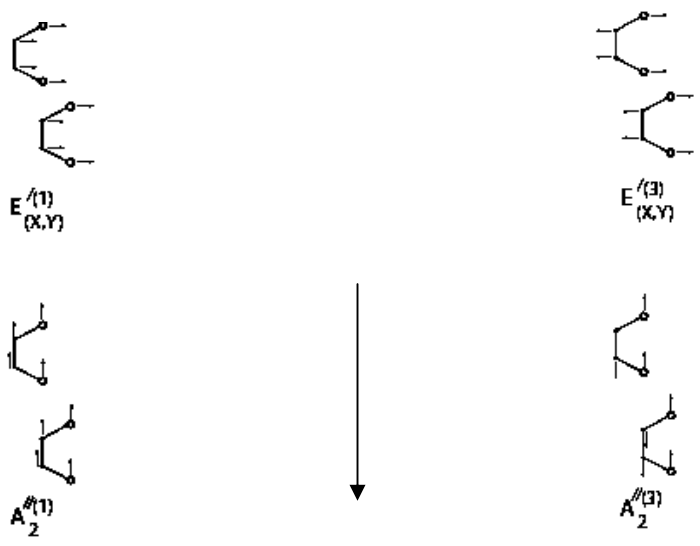


Figure.3-1 **Figure 3-2**

Figure 3 : *modes de vibrations et de ε - GaSe*

$\upsilon_n = \upsilon_{n+3} = \upsilon_{n+4} = \upsilon_{n+7} = A$ *et* $\upsilon_{n+1} = \upsilon_{n+2} = \upsilon_{n+5} = \upsilon_{n+6} = B$

Pour les modes $E'^{(1)}$ *et* $A_2''^{(1)}$, *on a A et B de même signes*

Pour les modes $E'^{(3)}$ **et** $A_2''^{(3)}$**, on a A et B de signes différents**

$E'^{(1)}$ et $A_2''^{(1)}$ sont les modes acoustiques (Voir Figure.3) transverse et longitudinal de fréquence ω=o. Ces modes sont silencieux en Raman et infrarouge.

- Les modes transverses correspondent respectivement aux modes acoustique $E'^{(1)}$ et optique $E'^{(3)}$ (Le vecteur d'onde q_z perpendiculaire aux déplacements des atomes)

- Les modes longitudinaux correspondent respectivement aux modes acoustiques $A_2''^{(1)}$ et optique $A_2''^{(3)}$. (Le vecteur d'onde q_z est parallèle aux déplacements des atomes).

$E'^{(3)}$ mode optique transverse de fréquence : $\omega = (Cs_\omega / M)^{1/2}$ actif en Raman

$A_2''^{(3)}$ mode optique longitudinal de fréquence : $\omega = (C^c_\omega / M)^{1/2}$ actif en I.R.

De façon analogue, on détermine les fréquences littérales des autres modes, (Groupés par quatre).
On se réfère aux tableaux V-1 et V-2 (Figure 4) qui résume les résultats littéraux obtenus. On utilise les notations suivantes:

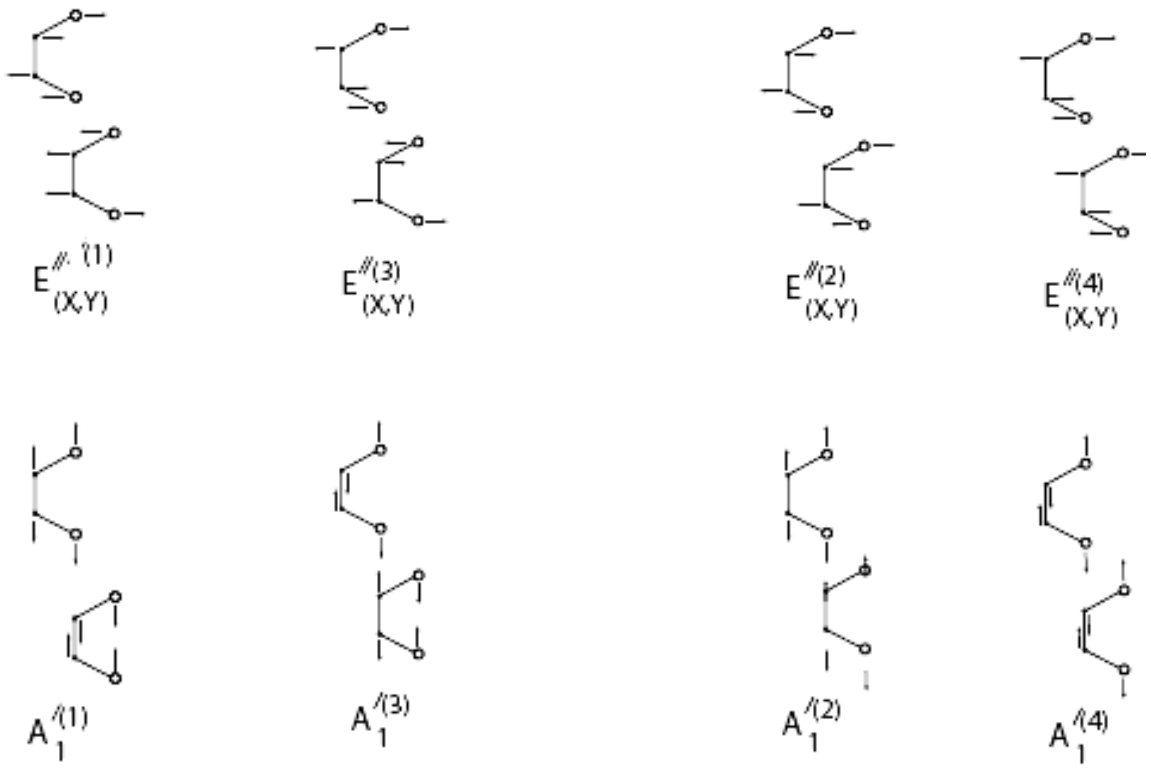
$$\alpha = \frac{C_\omega}{2M} \quad ; \quad \beta = \frac{C_b}{M_s} \quad ; \quad \gamma = \frac{C_g}{M_g}$$

$\delta = C_\omega C_b$; $\varepsilon = C_\omega C_g$; $\xi = 2 C_b C_g$ et $\lambda = 2/ (M_g M_s)$
Pour trouver les fréquences en fonction des données de GaSe et InSe

N.B: Si on veut étudier le polytype γ-GaSe ou γ- InSe on annule la constate d'interaction inter-feuillets C_b, car la maille primitive est repartie sur un feuillet. Ce qui induit
$\beta = \delta = \xi = 0$.

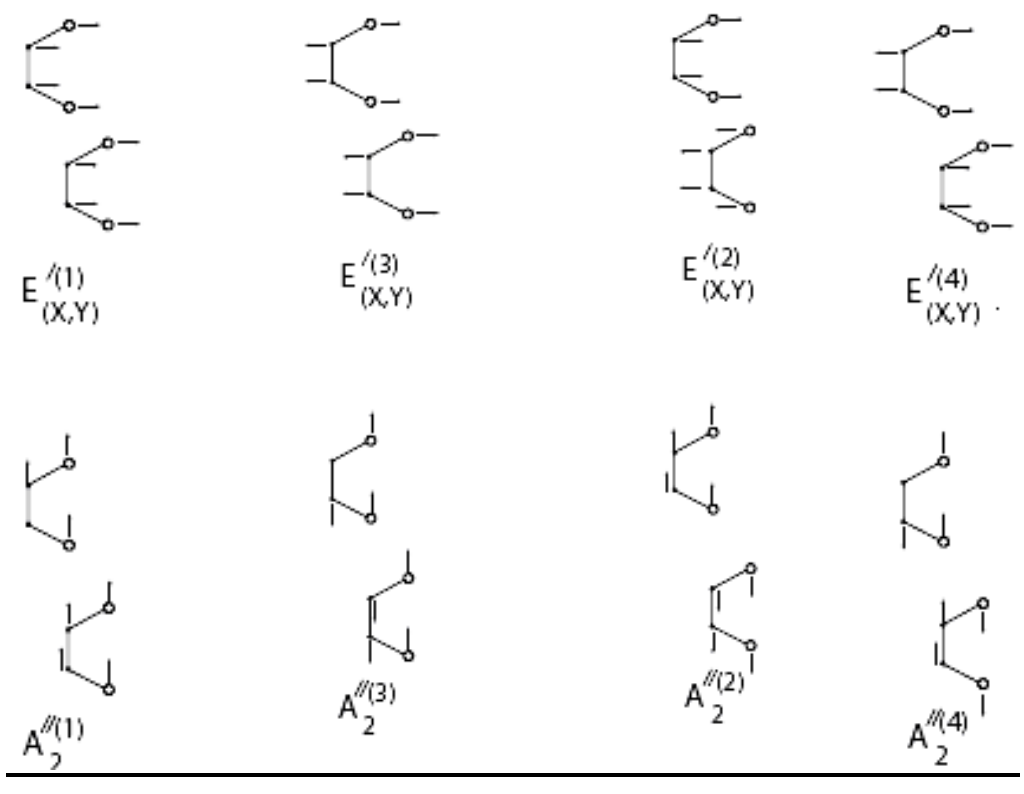
Les tableaux V-1 et V-2 résument ainsi les types de vibrations et les fréquences littérales qui leurs correspondent.

$E'^{(1)} - E''^{(3)} - A_1'^{(1)} - A_1''^{(3)}$	$E''^{(2)} - E''^{(4)} - A_1'^{(2)} - A_1'^{(4)}$
$\upsilon_\eta = -\upsilon_{\eta+3} = -\upsilon_{\eta+4} = \upsilon_{\eta+7} = A$ $\upsilon_{\eta+1} = -\upsilon_{\eta+2} = -\upsilon_{\eta+5} = +\upsilon_{\eta+6} = B$ $\omega^2(E''^{(1)}, A_1'^{(1)}) = (\alpha+\beta) - [(\alpha+\beta)^2 - \delta\varepsilon]^{1/2}$ $\omega^2(E''^{(3)}, A_1'^{(3)}) = (\alpha+\delta) - [(\alpha+\delta)^2 - \delta\varepsilon]^{1/2}$ **Tableau V-1**	$\upsilon_\eta = +\upsilon_{\eta+3} = -\upsilon_{\eta+4} = -\upsilon_{\eta+7} = A$ $\upsilon_{\eta+1} = \upsilon_{\eta+2} = -\upsilon_{\eta+5} = -\upsilon_{\eta+6} = B$ $\omega^2(E''^{(2)}, A_1'^{(2)}) = (\alpha+\beta+\delta) - [(\alpha+\beta+\delta)^2 - \lambda(\delta+\varepsilon+\xi)]^{1/2}$ $\omega^2(E''^{(4)}, A_1'^{(2)}) = (\alpha+\beta+\delta) + [(\alpha+\beta+\delta)^2 - \lambda(\delta+\varepsilon+\xi)]^{1/2}$

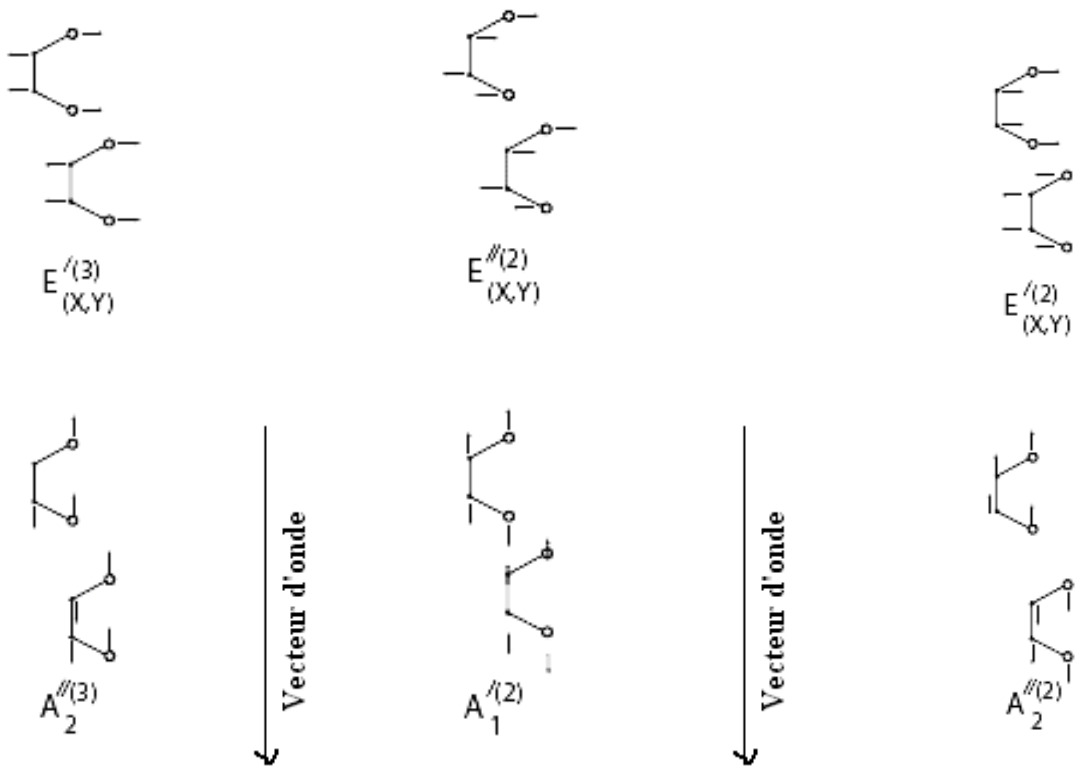


$E'^{(1)}$ $E'^{(3)}$ $A_2''^{(1)}$ $A_2''^{(3)}$	$E'^{(2)}$ $E'^{(4)}$ $A_2''^{(2)}$ $A_2''^{(4)}$
$\upsilon_\eta = \upsilon_{\eta+3} = \upsilon_{\eta+4} = \upsilon_{\eta+7} = A$ $\upsilon_\eta = \upsilon_{\eta+2} = \upsilon_{\eta+5} = \upsilon_{\eta+6} = B$ $\omega^2(E'^{(1)}, A_2''^{(1)}) = O$ $\omega^2(E'^{(3)}, A_2''^{(3)}) = 2\alpha$ Avec $\alpha = \frac{C_\omega}{M}$ **Tableau V-2**	$\upsilon_\eta = \upsilon_{\eta+3} = -\upsilon_{\eta+4} = -\upsilon_{\eta+7} = A$ $\upsilon_{\eta+1} = \upsilon_{\eta+2} = -\upsilon_{\eta+5} = -\upsilon_{\eta+6} = B$ $\omega^2_{½}(E'^{(4)}, A_2''^{(4)}) = \alpha + \beta + [(\alpha+\beta)^2 - \lambda\delta]$ $= \frac{C_\omega}{M} * \left[1 + \frac{2M^2 C_b}{M^2_{Se} C_\omega}\right]$ $\omega^2_2(A''^{(2)} E'^{(2)}) = \alpha + \beta - [(\alpha+\beta)^2 - \lambda\delta]^{½}$ $\sim \frac{2C_b}{M_{Ga}+M_{Se}}$

Figure.4 : *Fréquences littérales des modes de vibrations des polytypes ε et β des chalcogènes.*



V-3- Calcul des valeurs des constantes élastiqes des composés GaSe et InSe



(a) (b) (c)

Figure 5: Modes de vibrations transversaux (en haut) et longitudinaux (en bas) dont les fréquences sont déduites du chapitre IV

V-3-1-Calcul des constantes d'interactions intra-couches Ga–Se soit C_ω (voir figure 1-b)

La relation qui relie la fréquence de vibration du mode à la constante d'interaction intra-feuillets Ga-Se, C_ω est :

$$\omega^2(E'^{(3)}, A_2''^{(3)}) = 2\frac{C_\omega}{M}$$

- La fréquence **ω** du mode transversal ($E'^{(3)}$), nous donne la valeur de la constante de cisaillement C_ω^s et celle du mode longitudinal $A_2''^{(3)}$, la constante de compression C_ω^c. Les valeurs des fréquences sont tirées du chapitre IV.

V-3-2–Calcul des constantes d'interactions inter-couches Se–Se soit C_b: (Voir figure1-b)

La relation qui relie la fréquence de vibration du mode à la constante d'interaction inter-feuillets Se-Se, C_b est :

$$\omega^2(E'^{(2)}, A_2''^{(2)}) = \alpha + \beta - [(\alpha+\beta)^2 - \lambda\delta]^{1/2} \sim \frac{2C_b}{M_{Ga}+M_{Se}}$$

- La fréquence **ω** du mode transversal ($E'^{(2)}$), nous donne la valeur de la constante de cisaillement C_b^s et celle du mode longitudinal ($A_2''^{(2)}$), la constante de compression C_b^c. Les valeurs des fréquences sont tirées du chapitre IV.

-3-3- Calcul des constantes d'interactions métalliques Ga–Ga soit Cg :
(voir figure 1-b)

La relation qui relie la fréquence de vibration du mode à la constante d'interactions métalliques Ga-Ga: C_g est :

$$\omega^2(E''^{(2)}, A_1'^{(2)}) = (\alpha + \beta + \delta) - [\,(\alpha + \beta + \delta)^2 - \lambda(\delta + \varepsilon + \xi)\,]^{1/2}$$

- La fréquence **ω** du mode transversal ($E'^{(2)}$), nous donne la valeur de la constante de cisaillement C_g^s et celle du mode longitudinal ($A_1'^{(2)}$), la constante de compression C_g^c. Les valeurs des fréquences sont tirées du chapitre IV.

Dans les trois cas on utilise les notations suivantes:

$$\alpha = \frac{C_\omega}{2M} \quad ; \quad \beta = \frac{C_b}{M_s} \quad ; \quad \gamma = \frac{C_g}{M_g}$$

$$\delta = C_\omega\, C_b \; ; \; \varepsilon = C_\omega\, C_g \; ; \; \xi = 2\, C_b\, C_g \text{ et } \lambda = 2/(M_g\, M_s)$$

V-3-4-Calcul des vakeurs numériques des constantes élastiques

Avec les modes ($E'^{(3)}$, $A_2''^{(3)}$)

$\omega^{s}_{\omega} = 213\ cm^{-1}$ $\qquad C_{\omega}^{s} = 99{,}6 \times 10^{3}$ dynes / cm

$\omega^{c}_{\omega} = 247\ cm^{-1}$ $\qquad C_{\omega}^{c} = 123{,}5 \times 10^{3}$ dynes/cm.

Avec les modes ($E'^{(2)}$, $A_2''^{(2)}$)

$\omega^{s}_{b} = 19{,}1\ cm^{-1}$ $\qquad C^{s}_{b} = 1{,}59 \times 10^{3}$ dynes cm^{-1}

$\omega_{\omega}^{c} = 40\ cm^{-1}$ $\qquad C_{b}^{c} = 9 \times 10^{3}$ dynes/cm

Avec les modes ($E''^{(2)}$, $A_1'^{(2)}$)

$\omega_{g}^{s} = 60\ cm^{-1}$ $\qquad C_{g}^{s}(E''^{(2)}) = 15{,}3 * 10^{3}$ dynes / cm

$\omega_{g}^{c} = 135\ cm^{-1}$ $\qquad C_{g}^{c}(A_1'^{(1)}) = 108 \times 10^{3}$ dynes /cm.

V-4- Déduction des autres modes de vibrations des composés GaSe et InSe (type ε) :

La connaissance des constantes d'interactions de compression C^{c}_{ω}, C^{c}_{b} ,C^{c}_{g} et celles de cisaillement C^{s}_{ω}, C^{s}_{b} et C^{s}_{g} nous permettent, avec les expressions littérales du tableau V-3, de calculer les fréquences de vibrations de tous les autres modes de centre de zone, c'est à dire celles dont les vecteurs d'ondes sont nuls soit k = 0 (ou bien de longueur d'onde $\lambda = +\infty$) pour GaSe et In Se.

Le tableau V –3– résume tous les résultats obtenus pour ces deux composés avec comparaison des fréquences expérimentales et calculées. Il ressort de ces résultats que le modèle s'applique assez bien au composé GaSe et un peu moins pour l'InSe. Les écarts entre les valeurs et du en fait de la grande localisation de charge électrique autour du sélénium dans l'interaction Ga- Se ou In - Se. Cette charge joue un rôle très important dans l'interaction électrostatique qui est à long moyen d'action, et de ce fait limite la précision du modèle. Mais nous donne assez de renseignements sur les vibrations phononiques pour étudies les propriétés conductrices de ces composés.

Composé lamellaire GaSe - ε			Composé Lamellaire InSe - ε		
Modes Normaux de vibrations	Fréquences observées (cm^{-1})	Fréquences calculées (cm^{-1})	Modes Normaux de vibration	Fréquences observées (cm^{-1})	Fréquences Calculées (cm^{-1})
$E'^{(1)}Ac$		0	$E'^{(1)}$		0
$E'^{(2)}$	19	19	$E'^{(2)}$	16,5	17
$E'^{(3)}To$	214	213	$E'^{(3)}$	179	178
$E'^{(4)}$		224	$E'^{(4)}$	199	199
$E''^{(1)}$	57	56,5	$E''^{(1)}$		37
$E''^{(2)}$	60	60	$E''^{(2)}$	40	42
$E''^{(3)}$		223,6	$E''^{(3)}$		208
$E''^{(4)}$	211	212	$E''^{(4)}$		177
$A''^{(1)}_2 Ac$		0	$A''^{(1)}_2$		0
$A''^{(2)}_2$	40	42	$A''^{(2)}_2$		42
$A''^{(3)}_2$	236	237	$A''^{(3)}_2$	190	190
$A''^{(4)}_2$		45	$A''^{(4)}_2$		100
$A'^{(1)}_1$	142	140	$A'^{(1)}_1$		121
$A'^{(2)}_1$	135	134,5	$A'^{(2)}_1$	118	117
$A'^{(3)}_1$	306,8	306	$A'^{(3)}_1$		226
$A'^{(4)}_1$	307,8	308	$A'^{(4)}_1$	228	226

Tableau V-3: Valeurs des fréquences des modes de vibrations des polytypes GaSe-ε et InSe-ε

CHAPITRE V

1-Voir par exemple l'article de revue : M.COHEN: Proc. 15 I.C.P.S. 1980 J. Phys2. Soc. Jap. 49, Suppl. A. 13 (1980).

2- H. WENDEL and R.M MARTIN: Fest korper problème XIX. 21 (1979)

3- WIETING J.C. and VERBLE J.L phys. Rev. B5, 1473 (1972)

4- BREBNER J.L., JANDL S. and POWELL B.M., Solid States Commun. 13, 1555 (1973)

CHAPITRE VI

Détection et Amplification d'un signal Raman optique sur des couches ultraminces de GaSe et InSe

VI-1- Introduction

VI-1-1 Refroidissement de l'échantillon et analyse sous vide

VI-1-2 L'effet Raman résonnant

VI-1-3 Insuffisances des conditions citées pour la mise en évidence des spectres Raman des couches ultraminces

VI-2- Citation de méthodes d'amplification déjà usitées

VI-2-1 Généralités

VI-2-2 Méthode des guides d'ondes

VI-2-2-a – Principe :

VI-2-2-b-Résultats expérimentaux

VI-2-3- Structure diélectrique

VI-2-3-a– Principe

VI-2-3-b– Résultats expérimentaux

VI-3-Méthode Interférentielle pour l'amplification d'un signal Raman sur une couche absorbante et ultraminces (effet I.E.R.S)

VI-3-1 Introduction

VI-3-2-L'effetIERS (Interférence Enhanced Raman Spectroscopy)

VI-4-Application de l'IERS au cas de couches très minces d'InSe et GaSe

VI-4-1- Réflectance I.E.R.S dans le cas général
VI-4-2 Calcul de la réflectance dans le cas anisotrope

VI-4-2-1-Cas de l'onde TE.

1)-Introduction

2)- Calcul des coefficients de réflexion des différentes interfaces :
a)- A l'interface Air-GaSe
b) - aux autres interfaces:

3)-Calcul des réflectances des structures multicouches
a)- Cas de la structure SiO_2 -GaSe-Air semi-infini
b)- Cas de la structure Ag- SiO_2 _ GaSe- semi infinie

4)- Calcul de la réflectance totale de la structure multicouche

5)-Analyse mathématique

VI-4-2-2- Cas de l'onde T.M

1-Introduction

2)- Calcul des coefficients de réflexion de l'onde extraordinaire aux différentes interfaces

a)- A l'interface Air-GaSe et GaSe-SiO_2

b) -A l'interface SiO_2-Ag

3)- Calcul des réflectances des structures Ag-SiO_2-GaSe et SiO_2-GaSe-Air

4)- Réflectance totale du système I.E.R.S.

VI-4-2-3 – Application concrète pour le composé GaSe

VI-4-2-4 Conclusion

CHAPITRE VI

Détection et Amplification d'un signal Raman optique sur des couches ultraminces de GaSe et InSe

VI-1- Introduction

La spectroscopie Raman a été toujours associée aux faibles puissances de la lumière à analysées. Son étude sur des volumes très faibles, comme les couches très minces, pose des problèmes expérimentaux difficiles à surmonter.
Essentiellement, il y a comme on l'a vu, l'impossibilité d'obtenir et de détecter le très faible signal Raman provenant de la couche de GaSe ultramince (d'épaisseur inférieure à 400 A^0).
Dans ce sens les méthodes qu'on va utilisées sont orientées vers la détection puis l'amplification de ce signal.
Pour la détection, on va se placer d'abord dans les conditions les plus optimales appliquées aux massifs de ces composés. A savoir :

VI-1-1 Refroidissement de l'échantillon et analyse sous vide

L'échantillon est mis dans un cryostat (Voir Figure 10 Chapitre III) à très basse température, (T = 4 kelvin, température de l'Hélium liquide) dans le but de réduire le bruit de fond du à la thermoluminescence créée par les phonons dont la population augmente à haute température.
A cette température, on peut identifier facilement les fréquences des raies de vibrations par les spectres Stockes (création de phonons) et anti-Stockes (annihilation de phonons). Car dans ce cas les pics Raman sont symétriques par rapport à l'origine (raie de diffusion Rayleigh). (Voir figure-1-a).

Première remarque importante :
Pour une raie donnée, le rapport des intensités Stockes et anti Stockes est proportionnel à ~exp (-hΩ/kT) où Ω est la fréquence de vibration et T la température (en Kelvin).
La figure -1-b nous donne la variation de ce rapport en fonction de T (K). On peut estimer la température intérieure du semi-conducteur**.**
Ce qui est important pour la connaissance des paramètres électriques et optiques de ce cristal ; tels que la conductivité, le nombre d'électrons libres, les indices optiques et les coefficients d'absorptions de ces semi-conducteurs lamellaires uniaxes.
Deuxième remarque importante :
De plus, il faut mettre l'échantillon dans un cryostat sous vide (10^{-9} Torr) pour éviter la diffusion de l'air humide qui augmente le bruit de fond et peuvent donner des raies, parasites faussant l'analyse spectrale (Voir figure.10 du chapitre III).

VI-1-2 L'effet Raman résonnant

Cet effet permet d'amplifier, au maximum; certaines raies de vibrations pour une raie laser incidente d'analyse relié au matériau. Cette optimisation dépend de la bande d'absorption du matériau.
Pour cela, lorsque l'on dispose d'un laser à colorant ajustable pour les longueurs d'ondes ou simplement en utilisant les longueurs d'onde discrètes fournies par des lasers à Argon ou à Krypton, on trace un «profil de résonance » qui amplifie certaines raies de vibrations, et on détermine la valeur de la longueur d'onde conduisant à l'intensité maximum du pic choisi pour le test (les différentes vibrations ne conduisant pas forcément au même effet d'amplification).
La résonance se manifeste, lorsque la longueur d'onde excitatrice correspond, en général,^ à un niveau d'impureté situé au pied de la bande d'absorption optique du matériau situé avant le niveau du gap.
On peut alors, observer une amplification du signal Raman de l'ordre de 10 à 10^3.
Les cas où on observe effectivement une telle amplification sont, en pratique, peu fréquents.
La figure-3-a montre le spectre de résonance de GaSe dont le gap est E_g = 2.1 eV à T = 4K. On remarque que le pic Raman à 135 cm^{-1} est amplifié au maximum pour une raie laser E = 1.99 eV correspondant à un niveau d'impureté.
Même quand cela est réalisé, il peut s'avérer insuffisant pour une très faible quantité de matière. (Voir la fin du chapitre IV).

VI-1-3 Insuffisances des conditions citées pour la mise en évidence des spectres Raman des couches ultraminces

On a vu à la fin du chapitre IV que l'intensité Raman est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Par extrapolation, on peut estimer l'intensité à laquelle on doit s'attendre, pour une couche d'épaisseur donnée.
Mais, dans ce cas, avec toutes les conditions citées précédemment, la hauteur du bruit de fond par rapport à celle de l'intensité Raman dues aux raies de vibrations reste importante, à cause des épaisseurs des couches ultraminces (Inférieures à 450 A°).
Ce qui empêche la mise en évidence de ces raies.
Pour résoudre le problème ; on va en premier lieu rappeler deux méthodes qui ont été déjà utilisées pour des matériaux autres que les semi-conducteurs:

- L'une due à Y.Levy et R.Dupeyrat, appelée méthode des guides d'ondes.
L'énergie lumineuse, issue d'un laser est transférée dans la couche étudiée (guide d'onde) à l'aide d'un dispositif emprunté à l'optique intégrée.
- L'autre méthode que nous décrirons aussi, consiste à provoquer la réflexion totale sur une structure multicouche dans laquelle la couche agit comme une cavité résonnante.

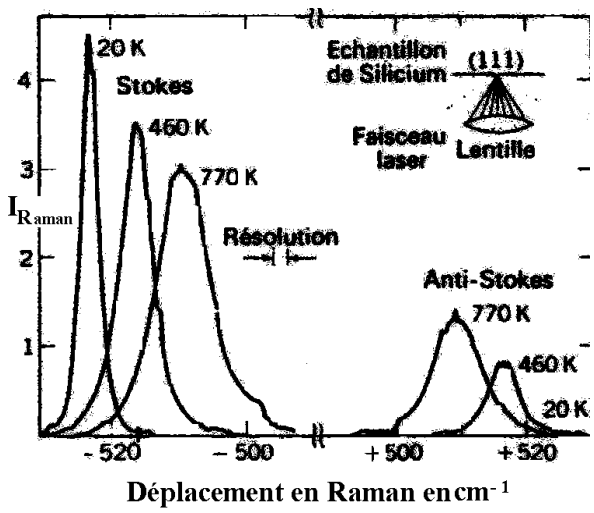


Figure1-a

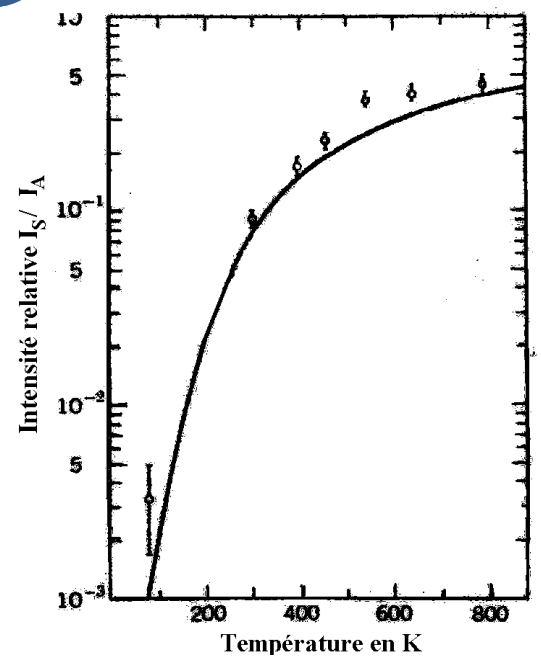


Figure-1-b

Figure 1-a: Raies Stockes et anti-Stockes du silicium (111)

Figure 1-b: Variations de rapport des intensités des raies Stockes et anti-Stockes en fonction de la température en Kelvin.

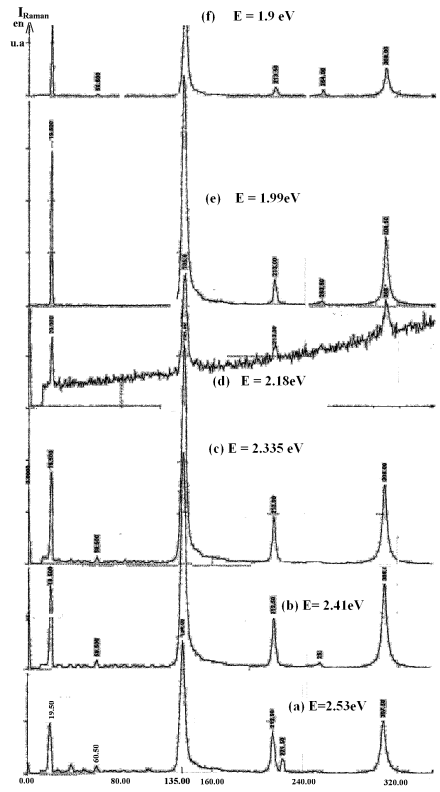


Figure2

Evolution des spectres Raman de GaSe massif en fonction de l'energie E de la raie laser incidente.
(a) - E = 2.53 eV. (b) - E = 2.41 eV . (c) - E = 2.335 eV
(d) - E = 2.18 eV . (e) - E = 1.99 eV. (f) - E = 1.9 eV

Figure 2 : Amplification maximale du spectre Raman du massif de GaSe pour une énergie du laser E = 1.99 eV juste inférieure à Eg = 2.1 eV.

VI-2- Citation de méthodes d'amplification déjà usitées

VI-2-1 Généralités

On est conduit, à utiliser pour la première méthode une amplification qui permet d'atteindre des spectres Raman de ces couches superficielles placées sur une interface (Ex: SiO_2) diélectrique et au dessus l'air.
Quand à la deuxième méthode, elle utilise l'excitation des plasmons de surface sur l'interface plane séparant un métal d'un milieu diélectrique.
Dans ce cas le flux Raman diffusé est du à l'interaction entre l'onde évanescente qui se propage sur l'interface et le matériau diélectrique.
Ces méthodes ont pour rôle essentiel de créer dans la couche une forte densité lumineuse, indispensable à l'augmentation dans des fortes proportions du flux Raman diffusé.

VI-2-2 Méthode des guides d'ondes

VI-2-2-1 – Principe :

Considérons le guide d'onde représenté sur la figure-3-b. La couche étudiée est caractérisée par son indice de réfraction réel n, séparant l'espace en deux milieux semi-infinis d'indices n_1 et n_2 tel que $n_2 > n_1$ de façon que à l'extérieur du guide le champ est évanescent
Un tel guide est réalisé dans la pratique en déposant sur un substrat d'indice de réfraction n_2, une couche mince d'épaisseur « d » et d'indice n.
Un coupleur à prisme permet l'introduction de la lumière laser dans le guide.
(Voir figure -3-a).
Pour que l'énergie se propage dans la direction Ox, sans perte d'énergie, il est nécessaire que les ondes dans le guide subissent la réflexion totale sur les deux interfaces limitant la couche.
A l'intérieur du guide, le champ électromagnétique naît de la superposition de deux ondes planes d'amplitudes A et B.
Dans ce cas si U (x, y) caractérise la composante E du champ électrique dans le cas T.E ou la composante H (x, y) du champ magnétique dans le cas T.M de l'onde qui se propage dans le guide d'onde, il y aura propagations des modes non rayonnants, i.e. propagation à l'intérieur du guide, si les conditions suivantes sont réunies :

Soit Ψ_1 et Ψ_2 les déphasages à l'interface (n; n_1) et l'interface (n ; n_2)
La condition de propagation de l'onde suivant l'axe x dans la couche mince d'épaisseur « d » est :
$2 k n d \cos\theta - \psi_1 - \psi_2 = 2\pi m$ où $k = 2\pi/\lambda$, (1)
λ: Longueur d'onde de la lumière laser m = 0, 1, 2, … entier.

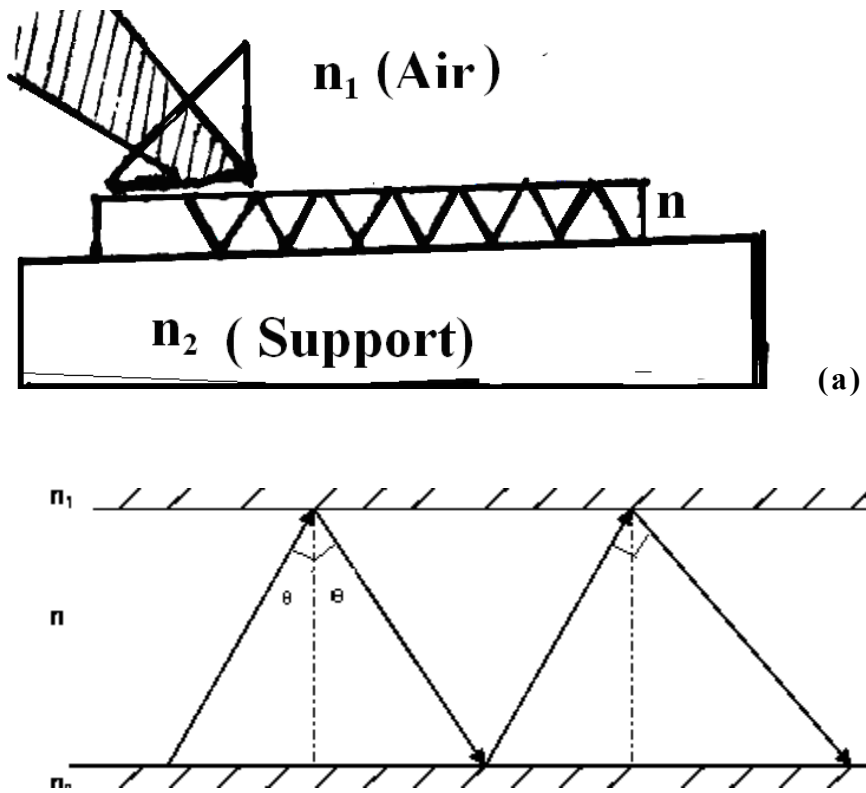


Figure -3 - *(a) – Schéma d'un coupleur à prisme. La lumière est issue d'un laser est introduite dans le guide n par le prisme.*

-(b)- Propagation dans un guide d'onde d'indice n d'épaisseur (d), θ est l'angle de réflexion.

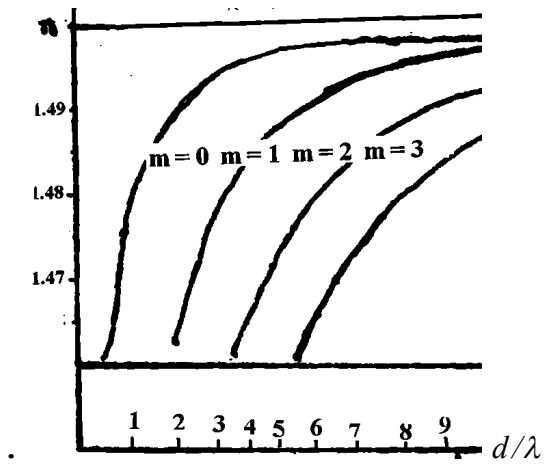


Figure 4 : *Variation de $\alpha = n \sin(\theta)$ en fonction de d/λ pour différents modes de propagation T.E. Données : $\lambda = 514.5$ nm, $n_1 = 1$, $n = 1.50$, $n_2 = 1.46$*

Avec Ψ_1 et Ψ_2 définis comme suit:

$\forall$ i = 1, 2 tan (Ψ_i / 2) = (γ_i/γ) (2). Pour le cas de l'onde T.E avec $\gamma = n \cos(\theta)$

Et $\gamma_i = n_i \cos(\theta_i)$ où θ_i l'angle de réfraction dans le milieu « i ».

Afin d'avoir des informations pratiques sur la propagation dans le guide, on peut tirer à partir des expressions (1) et (2), l'évolution de la constante de propagation $\alpha = n \sin\theta$ étudiée en fonction de l'épaisseur « d ».
Si on se place sur la courbe m =0, la figure-4 montre que si « d » diminue, «α » tend vers « n_2 » donc l'énergie pénètre de plus en plus profondément dans le support et à la limite lorsque $\alpha = n_2$, l'onde dans le support est homogène.
Au contraire, lorsque « d » augmente, α tend vers n et l'énergie se confine dans le guide.
A la limite, le champ évanescent à l'extérieur du guide s'annule.
Ainsi la diminution de « d » permet de faire basculer l'énergie lumineuse de l'intérieur du guide vers l'extérieur.
Il est alors possible d'obtenir séparément ou simultanément le spectre
Raman du guide et de son support.
Si on désigne par φ_G le flux Raman diffusé par le guide d'onde et φ_{RG} le flux Raman diffusé directement en rétrodiffusion, le rapport $R= \varphi_G/\varphi_{RG}$ peut atteindre facilement la valeur 2000.
Les spectres ont été obtenus avec un double monochromateur. Un laser à argon a été utilisé à 5145 A avec une puissance de 500 mW et une polarisationT.E.(perpendiculaire au plan d'incidence).
Remarquons enfin que l'épaisseur du guide ne peut descendre en deçà d'une épaisseur limite voisine de 0,56λ. Pour des épaisseurs plus faibles, l'énergie ne peut plus se propager librement dans le guide. Cette épaisseur critique caractérise la limite de la méthode pour les valeurs des indices de réfraction choisis dans cet exemple.

VI-2-2-2-Résultats expérimentaux

Les spectres Raman de deux couches minces de polyméthacrylate de méthyle d'épaisseurs 6μ et1μ sont présentés sur les figures 5-a et 5-b. La figure 5-c caractérise le spectre massif du même matériau. On doit noter la différence importante que l'on observe entre les figures 5-a et 5-b, plus particulièrement dans la région des 500 cm^{-1} où la couche mince de 1μ est excitée sur un mode de propagation pour lequel α est voisin de l'indice du support. Comme nous l'avions indiqué plus haut cela correspond à la situation pour laquelle l'énergie transite suffisamment dans le substrat pour en donner un spectre Raman aisément détectable. C'est précisément ce que l'on observe dans la région des 500 cm^{-1}.

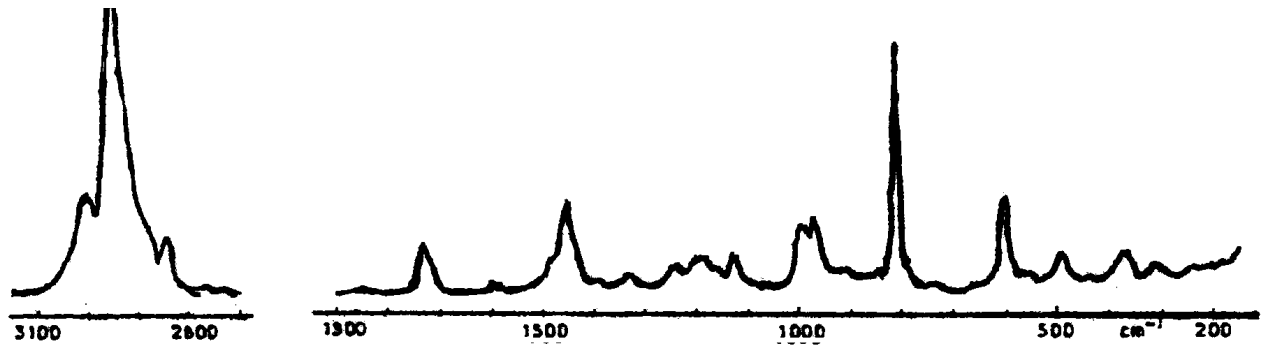


Figure -5-a:Spectre Raman d'une couche de polyméthacrylate de méthyle de 6 μ d'épaisseur

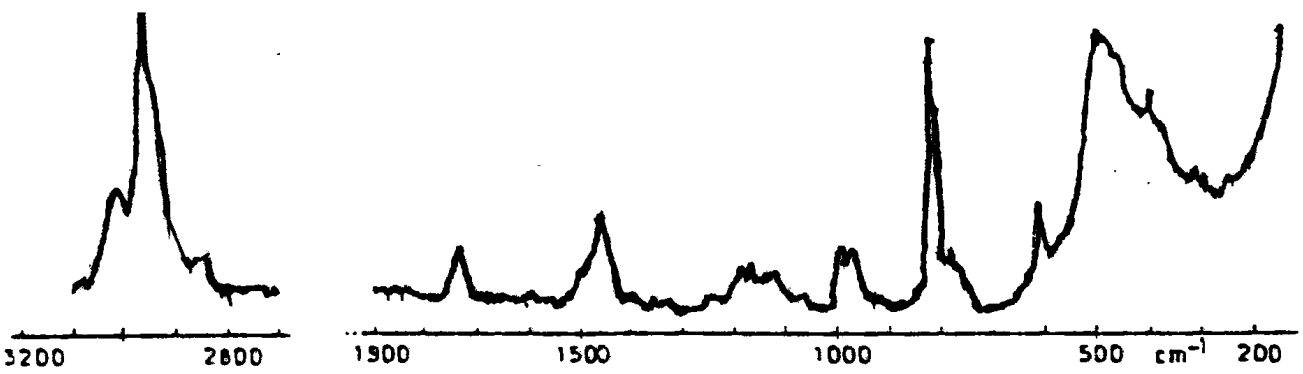


Figure -5-b:Spectre Raman d'une couche de 1 micron du méme matériau. On observe dans la région de 300 cm^{-1}et 500 cm^{-1}l'apparition d'une bande due au support.

Figure-5-c: Spectre Raman du matériau massif. Le fond parasite est du probablement à la présence d'impuretés

Figure 5 : *Spectres Raman du polyméthacrylate. Le guide d'onde à été utilisée pour une couche de 1 micron*

VI-2-3- Structure diélectrique

VI-2-3-1 – Principe :

On considère la structure à deux couches minces, représentée sur les figure 6-a (Dispositif expérimental) et 6-b (Schéma théorique):
4 milieux diélectriques isotropes, homogènes et non absorbants, sont séparés par des interfaces planes et parallèles entre elles.
Les ondes dans les milieux (2) et (4) sont inhomogènes car θ1 est supérieur aux angles limites définis entre les milieux Ω_1 et Ω_2 ou Ω_3 et Ω_4.
Ainsi le champ électromagnétique dans Ω_3 résulte de la superposition de deux ondes planes homogènes, d'amplitudes A_3 et B_3, tour à tour incidentes et réfléchies sur les deux interfaces Ω_3 / Ω_4 et Ω_3 / Ω_2. Dans Ω_4, l'onde est évanescente et le champ dans Ω_2 est du à la superposition de deux ondes planes évanescentes.
Dans ces conditions, le champ électrique E_y dans le mode T.E ou le champ magnétique H_y dans le mode T.M s'écrit dans le milieu Ω_i sous une forme qui tient compte des liaisons entre composantes des indices de réfraction dans ces milieux.
La couche mince Ω_3 est utilisée ici comme une cavité résonante dans laquelle la réflexion est totale sur le dioptre Ω_3 / Ω_4 et quasi totale sur l'interface Ω_3 / Ω_2.
Lorsque l'épaisseur du milieu Ω_2 tend vers l'infini, on retrouve le dispositif du guide d'onde précédemment décrit.
Du fait de sa propriété de cavité résonnante, on démontre que la densité d'énergie dans Ω_3 peut atteindre des valeurs très élevées si la condition de résonance suivante est réalisée [2] :

$$2kn_3d_3 \cos \theta_3 = \psi_{32} + \psi_{34} + 2\pi m$$

m = 0, 1, 2, 3, ...entiers et Ψ_{32} et Ψ_{34} sont les déphasages aux interfaces limitant la cavité résonnante, pris par les ondes A_3 et B_3 qui se réfléchissent sur ces interfaces
Il faut noter toutefois que le terme ψ_{32} tient compte de la présence du milieu Ω_1.
Lorsque d_2 tend vers l'infini ψ_{32} tend vers la valeur ψ_{31} précédemment définie dans le guide d'ondes.
Parallèlement au phénomène d'accumulation d'énergie dans la cavité résonnante, il a été montré que le champ électromagnétique sur l'interface Ω_3 / Ω_4 pouvait prendre des valeurs très élevées.
Cette importante densité d'énergie est très favorable à l'excitation du spectre Raman de la cavité.
La figure 7 caractérise l'évolution de la densité d'énergie W dans la structure rapportée à la densité dans le premier Ω_1, en fonction de la coordonnée spatiale z.
On constate que le maximum de la densité se trouve à l'intérieur de la cavité et le rapport des densités (Relativement à la couche analysée toute seule) atteint une valeur proche de 1600.

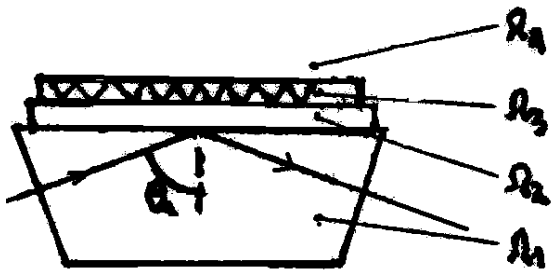


Figure 6-a : *Dispositif expérimental représentant le schéma théorique de la*

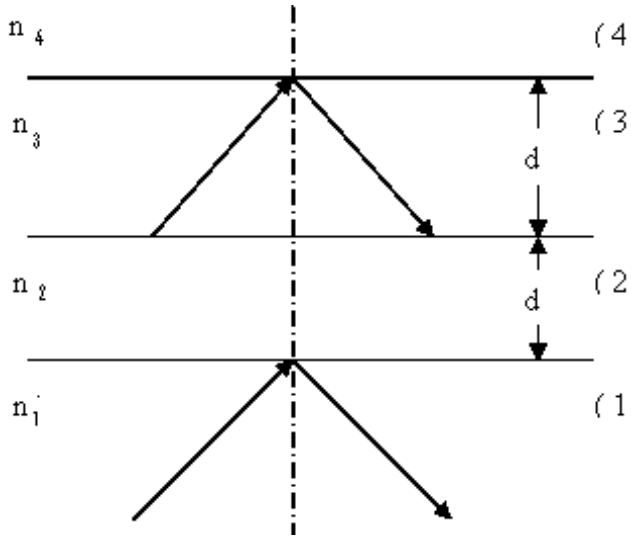


Figure 6-b : *Structure multicouche à quatre milieux*

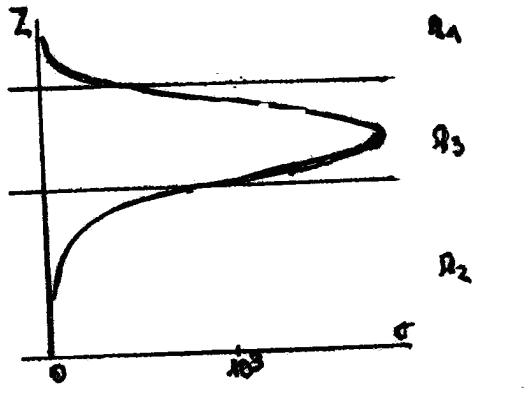


Figure 7 *: Evolution de la densité d'énergie dans les quatre milieux*

A l'extérieur de la cavité, la densité d'énergie décroît exponentiellement Un calcul simple a permis de montrer que le flux Raman diffusé par la cavité, pour les valeurs indiquées dans la légende de la figure 6, est environ 3000 fois plus grand que celui obtenue par la méthode de rétrodiffusion [2].
Si l'on compare les résultats de cette méthode à ceux obtenus par la méthode de guide d'onde, on constate que les flux Raman diffusés sont du même ordre de grandeur.
Mais le volume de matériau utilisé dans la méthode de guide d'ondes est nettement plus important.

VI-2-3-2 Résultats expérimentaux

L'étude a porté sur les couches de stéarate de baryum déposées par la méthode de Langmuir – Blogett [11, 12], sur un prisme d'indice de réfraction $n_1 = 1,70$. L'épaisseur des couches est déterminée à mieux que 25A° et l'indice de réfraction obtenu pour la cavité est égal à 1,48. Les couches de bas indice n_2 sont réalisées dans les mêmes conditions et sont soumises à un traitement qui crée des lacunes et qui permet d'obtenir un indice de réfraction compris entre 1,20 et 1,50 .La couche réalisée présentait un indice de 1,30.
Les spectres Raman (Voir figure 8) ont pu être obtenus pour les deux états de polarisation T.E et T.M.
Les spectres de vibrations ont été obtenus avec quatre polarisations XX, XY, ZX, ZY, à l'aide de la radiation 4579 A de puissance 400 mW et pour une largeur de raie de $6\ cm^{-1}$.
Cette méthode présente l'inconvénient de laisser passer les bandes de fluorescences dues au prisme ainsi que les raies provenant des milieux extérieurs à la cavité résonnante.
Cet inconvénient est surmonté en remplaçant la couche diélectrique non absorbante par une couche mince métallique
La figure 9 montre le spectre d'une couche de polyméthacrylate de méthyle de 2.5 micron.

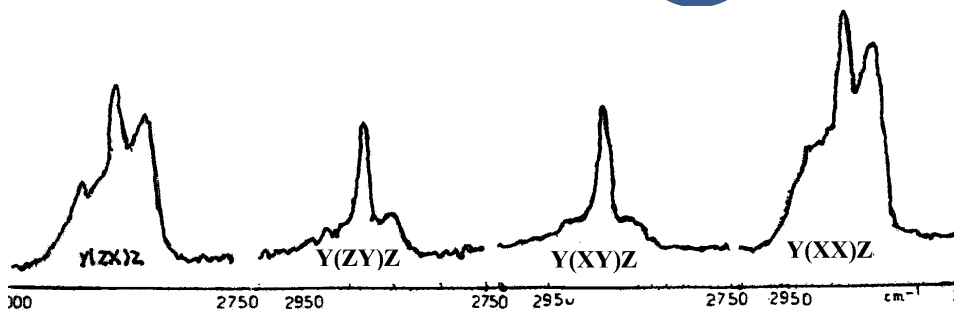


Figure 8 : *Spectre Raman de la vibration C-H d'une couche de 0.35 micron d'épaisseur de stéarate de baryum, avec des polarisations différentes*

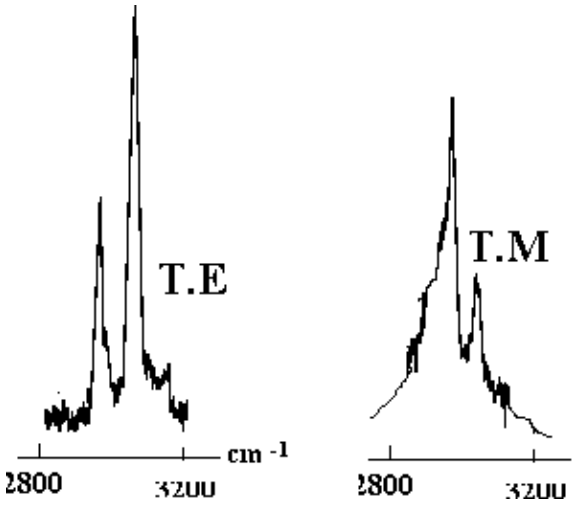


Figure 9 : *Partie du spectre d'une couche de polyméthacrylate de méthyle d'épaisseur 2.5 micron, pour les polarisations T.E et T.M. La largeur de la fente est de 8 cm-1. La couche est déposée sur une couche métallique d'argent d'épaisseur voisine de 500 A°.*

VI-3-Méthode Interférentielle pour l'amplification d'un signal Raman sur une couche absorbante et ultraminces (effet I.E.R.S)

VI-3-1 Introduction

L'analyse Raman est un outil puissant d'investigation pour les propriétés vibrationnelles des matériaux et a une grande influence dans la compréhension des mécanismes de la conduction électronique des métaux et les semi-conducteurs, et aussi, dans la conduction ionique des amorphes (tels que les verres).
Mais la méthode est peu efficace quand on l'applique à un matériau très réfléchissant et ultramince comme on l'a vu précédemment.
La première caractéristique induit le fait que la majeure partie du faisceau est réfléchie.
Et même la partie qui pénètre et génère des radiations diffusées, elle est fortement réabsorbée.
Dans tous les cas, même si les conditions précédentes n'existent pas, l'essentiel du faisceau incident est transmis à cause de la minceur extrême de la couche. Seule une très faible partie est utilisée pour générer des radiations Raman diffusées.
Mais à l'analyse spectrale, ces dernières sont noyées dans le bruit de fond dont l'existence à été expliqué précédemment.
La méthode I.E.R.S (Interférences.Enhanced.Raman.Spectroscopy) qu'on va utiliser peut surmonter simultanément ces deux problèmes.

VI-3-2- L'effet IERS (Interférence Enhanced Raman Spectroscopy)

Connell, Nemanich et Tsai ont montré qu'on peut obtenir un facteur d'amplification de 20 du signal Raman, si la couche étudiée se trouve dans une structure composée de trois couches. L'ajustement de l'épaisseur de l'une d'elle, permet d'optimiser le champ électrique dans l'échantillon.
Ce qui va augmenter l'absorption de la couche ultramince. Plus concrètement on peut expliquer l'IERS de la manière suivante :

L'échantillon qui est très mince et absorbant est déposé sur une couche diélectrique transparente, qui de son côté se trouve sur un substrat constitué d'un miroir métallique. L'épaisseur de la couche diélectrique transparente est déterminée de telle façon que le coefficient de réflexion total du faisceau incident laser de la structure multicouche totale soit nul pour un angle d'incidence déterminé.

Les effets physiques qui sont à la base de cette méthode sont les phénomènes d'interférences destructives entre le faisceau réfléchi par la surface frontale de l'échantillon (GaSe) et celui réfléchi une fois par le miroir métallique (Ag).
(Voir figure 10 et 11).

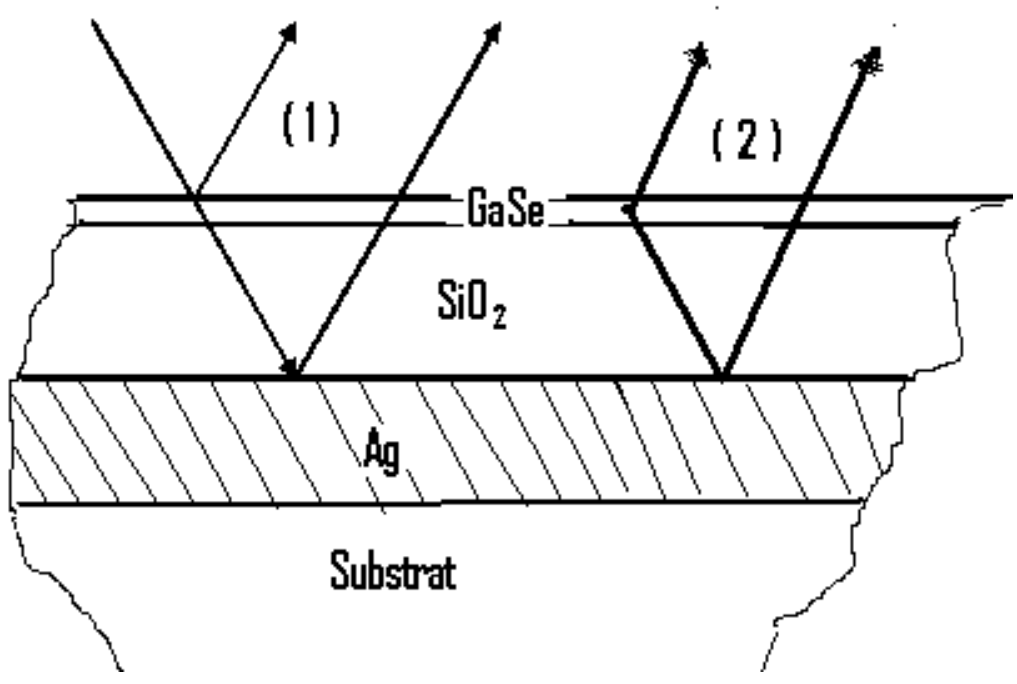


Figure 10 : *Représentation de la structure multicouche pour l'I.E.R.S.*
Le rayonnement incident (1) qu'elle réfléchi est composé de la superposition deux faisceaux :
-L'un subit la réflexion à l'interface Air-GaSe lamellaire, l'autre, une seule fois, à l'interface diélectrique (SiO_2)-métal (Ag)
De façon similaire, le rayonnement (2) Raman diffusé est constitué de la superposition deux faisceaux, l'un est du à la retrodiffusion directe, l'autre subit une fois la réflexion par le miroir métallique Ag. L'épaisseur du diélectrique est ajustée de façon que la réflectance du rayonnement (1) soit annulée (interférences destructives) et que le rayonnement (2) Raman soit amplifié (Interférences constructives)
+

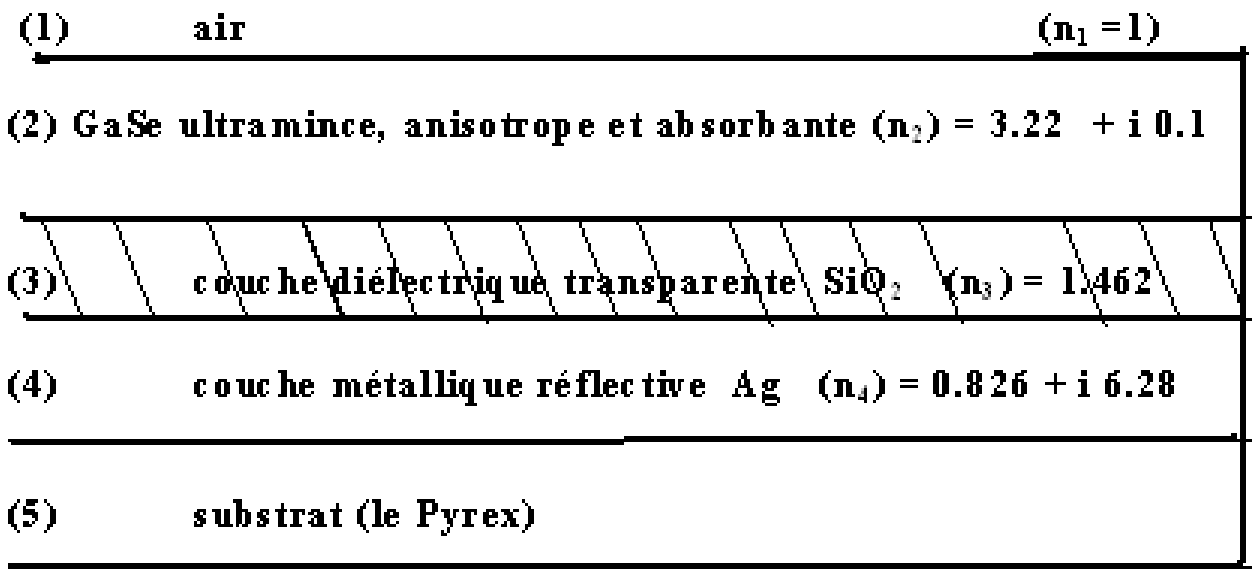


Figure 11 *: Multicouche Air-GaSe-SiO2-Ag-Pyrex. Raie laser incidente λ = 514.52 nm pour amplifier le signal Ramande la couche ultra-mince de GaSe*

En principe pour obtenir un bon résultat, l'épaisseur optique de la couche diélectrique transparente doit être égale à (2m +1) λ /4, où λ représente la longueur d'onde du laser utilisé pour la diffusion Raman et m est égale à 0 ; 1; 2 etc….
Mais cela est valable si on néglige l'épaisseur la couche ultramince de GaSe et de plus le matériau doit être isotrope.
Mais les conditions d'interférences destructives ne peuvent être valables que pour la longueur d'onde du faisceau incident laser. En un sens la réflectance de la structure multicouche sera égale à zéro et dans le cas idéal d'un réflecteur parfait toute l'intensité incidente sera absorbée par la couche semi-conductrice très mince et pourra produire de la lumière Raman diffusée.

Les conditions précédentes n'empêchent pas l'émission de la diffusion Raman (Tout en sachant que les valeurs des fréquences des raies Raman sont très proches de la raie laser) et sa détection sera possible.
De plus les conditions qui assurent l'augmentation de l'absorption de la lumière incidente dans la couche de GaSe ; sont celles qui sont nécessaires pour la sommation en phase de la lumière émise et qui est diffusée dans une direction normale à la surface frontale de la couche mince.
On peut expliquer cela en regardant la figure 10. En effet le rayonnement (1) est réfléchi deux fois, une sur l'interface Air-GaSe et une autre sur l'interface SiO_2-Ag. Tandis que le rayonnement (2), du à la diffusion Raman, est issu d'une source située à λ/4 et réfléchi seulement sur l'interface SiO_2 / Ag.
En théorie, une réflexion vitreuse introduit un déphasage supplémentaire de π radians par rapport au rayon incident. Donc, dans le rayonnement (1) le déphasage n'est du qu'a la différence de marche. Tandis que pour le rayonnement (2), le déphasage total est égal à :
π (du à la réflexion) + π (du au chemin suivi, en plus, qui est de 2(λ /4)).

De cette façon on peut réaliser une amplification de la lumière Raman diffusée.
Il est évident que la méthode d'amplification de l'intensité de la lumière Raman diffusée par une couche très mince que nous venons de présenter exige une technique Raman de rétrodiffusion.
Pour un échantillon semi infini on montre[1] que l'intensité de la lumière Raman diffusée est :

$$I_{si} \sim I_0 (1-R)^2 / 2\alpha \quad (1)$$

Où I_0 représente l'intensité de la lumière incidente et R et α représentent le coefficient de réflexion et le coefficient d'absorption de l'échantillon. Si l'on fait les mêmes considérations pour une structure multicouche idéale, l'intensité rétrodiffusée

$$I_{t1} \text{ est : } \sim 4I_0 t \quad (2)$$

Où t représente l'épaisseur de la couche très mince.

L'amplification du signal Raman, dans le cas de la structure multicouche, comparée au cas d'un échantillon semi infini peut être exprimée de la manière suivante:

$$G = I_{t1} / I_{s1} = 8\ \alpha t / (1-R)^2 \qquad (3)$$

Il faut nettement souligner que La méthode IERS peut être utilisée au cas où $\alpha = 10^5\ cm^{-1}$. Dans ce cas, si t ~ 5 nm, alors G~10 à 10^3 suivant les propriétés optiques des échantillons.

VI-4-Application de l'IERS au cas de couches très minces d'InSe et GaSe

VI-4-1- Réflectance I.E.R.S dans le cas général

La structure se compose, en commençant de bas en haut, de trois couches :
(Voir figure 11) :

1) - Un réflecteur métallique en aluminium servant de substrat qui annule la transmission optique par réflexion.

2) - Un diélectrique (transparent) en SiO_2 pour régler le chemin optique afin d'annuler la réflexion totale à la sortie de la structure.

3) - Enfin la couche semi-conductrice à analysée de GaSe à l'intérieur de laquelle l'absorption augmente et permet donc l'amplification du signal Raman.

Rappelant que le problème crucial qui, se pose si en veut utiliser la méthode IERS pour des couches très minces, c'est de déterminer l'épaisseur de la couche diélectrique de telle façon que la réflectance de la structure totale multicouche soit nulle.
Alors quels sont les points importants sur lesquels on va se baser pour obtenir explicitement la réflectance de la structure multicouche?
Premièrement ce sont les propriétés physiques des couches étudiées de l'InSe et de GaSe qui déterminent le calcul de la réflectance. Ces couches sont des milieux optiques anisotropes uniaxes.
Deuxièmement, la structure réelle étant composée de quatre couches (trois plus le substrat), on ne considérera que trois car les propriétés optiques des métaux nous permettent d'ignorer l'existence du substrat en Pyrex.
Cette conclusion se base sur le fait qu'une épaisseur de 70 - 80 nm de la couche mince du réflecteur en argent a effectivement les propriétés optiques du massif [2].
Le faisceau lumineux est donc réfléchi en totalité par le métal.

Nous allons noter les indices de réfraction des couches de GaSe, de SiO_2 et d'Ag par N_2, n_3 et N_4 respectivement.
Il est important de souligner que les indices de réfraction N_2 et N_4 sont des valeurs complexes et il est commode de les présenter sous la forme :

$N_2 = n_2 + ik_2 \quad N_4 = n_4 + ik_4 \quad (4)$

Où n_2 et n_4 sont les parties réelles de N_2 et N_4 respectivement qui interviennent dans la loi de Descartes, et k_2 et k_4 sont leurs parties imaginaires ou bien les coefficients d'extinction des milieux (2) et (4) (la couche très mince et la couche métallique).
La configuration que nous allons utiliser est présentée sur la figure 10.
En premier lieu nous allons considérer le cas TE. (Onde ordinaire dans GaSe).
En plus comme InSe et GaSe sont des milieux uniaxes il faut distinguer les valeurs de n_2 qui correspondent aux cas TE et TM.
On va considérer comme TE le cas où le champ électrique du faisceau incident est perpendiculaire au plan d'incidence et comme TM le cas où le champ électrique est parallèle au plan d'incidence. Pour les deux cas on va utiliser les notations suivantes:

$N_{2\perp}$, $n_{2\perp}$, $k_{2\perp}$ (correspondent au cas TE) et $N_{2//}$, $n_{2//}$, $k_{2//}$, (au cas TM).

Dans les calculs de la réflectance totale de la structure multicouche on va utilise la thèse de Norbert Piccioli faites à Paris VI (au laboratoire de physique Optique).
D'abord on doit choisir la configuration des vecteurs champs électriques et magnétiques dans les différents milieux.

VI-4-2- Calcul de la réflectance dans le cas anisotrope

VI-4-2-1-Cas de l'onde TE.

1)-Introduction

L'onde TE signifie transverse électrique, c'est à dire que l'onde est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. Pour obtenir la réflectance totale de la structure multicouche dans les deux cas (TE et TM) nous allons suivre la méthode donnée par P.Rouard [4].
Dans cette méthode on traite le problème en deux étapes.
D'abord on obtient la réflectance $r_{2\perp}$ du système composé, dans l'ordre du bas en haut par le métal Ag, la couche diélectrique transparente SiO_2 au dessus de laquelle se trouve un milieu semi infini (GaSe) uniaxe et absorbant. (Voir figure 15).
Ensuite, quand on passe à la structure I.E.R.S (Figure 11), on considère la couche mince de GaSe comme étant déposée sur une couche d'un milieu dont le coefficient de réflexion est égal à la réflectance du système précédent, c'est-à-dire $r_{2\perp}$.
(Voir figure 16).

Si on connaît les coefficients de réflexion de toutes les interfaces de la structure multicouche, il est aisé d'obtenir la réflectance totale du système de la multicouche.

Notons les différents coefficients de réflexion de la manière suivante :

$\mathbf{r_{12\perp}}$ - le coefficient de réflexion de l'interface Air – GaSe.

$\mathbf{r_{23\perp}}$ - le coefficient de réflexion de l'interface GaSe – SiO_2.

$\mathbf{r_{34\perp}}$ - le coefficient de réflexion de l'interface SiO_2 – Ag.

$r_{2\perp}$ - la réflectance de la structure composée des couches minces, métal Ag plus diélectrique SiO_2, et de la couche semi infinie de GaSe (Voir figure 15).

$r_{1\perp}$ - la réflectance de la structure de la structure composée des couches minces, diélectrique SiO_2 plus semi-conducteur GaSe, et de la couche semi infinie d'Air (Voir figure 14).

Pour connaître l'intensité lumineuse qui sort de la couche après réflexion, on calcule, dans une première étape, les coefficients de réflexion des différentes interfaces.
Puis dans une seconde étape, les réflectances des structures SiO_2-GaSe-Air semi-infini (Voir figure 14) et Ag-SiO_2-GaSe semi-infini (Voir figure 15).
En dernier la réflectance totale de la structure I.E.R.S soit Ag-SiO_2-GaSe-Air

2)- Calcul des coefficients de réflexion des différentes interfaces :

a)- A l'interface Air-GaSe (Voir figure 12)

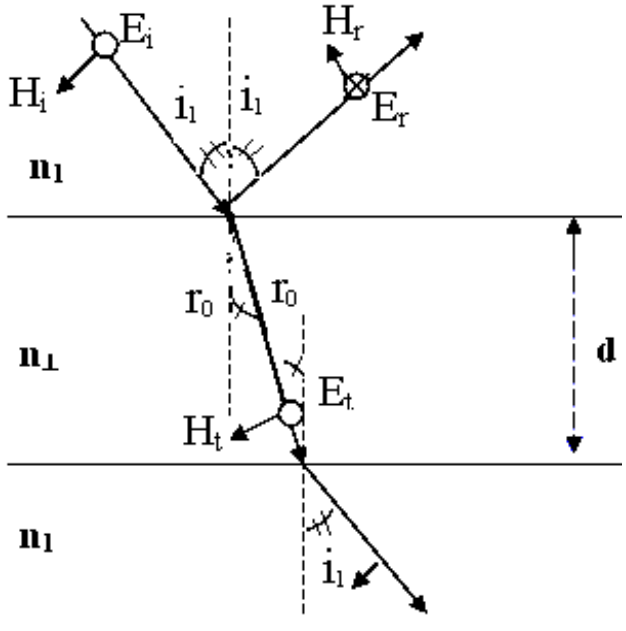


Figure 12 : Onde T.E

On pose $i_2 = \mathbf{r_0}$

Soit le parcours lumineux de la figure 14, écrivons la continuité des composantes tangentielles du champ électrique et magnétique entre les deux milieux l'Air et GaSe.

$E_i - E_r = E_t$ (1)

$H_i \cos(i_1) + H_r \cos(i_1) = H_t \cos(i_2)$ (2)

L'une des équations de Maxwell s'écrit: $\text{rot}\,\vec{E} = -\frac{1}{C}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$ (3) avec :

$\vec{E} = \vec{E_0} \exp(\omega t - (\omega / c)\ \vec{n}.\vec{r})$ et $\vec{H} = \vec{H_0} \exp(\omega t - (\omega / c)\ \vec{n}.\vec{r})$

On obtient alors la relation $H = n E$ en utilisant (3). Dans ce cas les équations (1) et (2) deviennent :

$E_i - E_r = E_t$ (1)

$n_1 E_i \cos(i_1) + n_1 E_r \cos(i_1) = N_2 E_r \cos(i_2)$ (2)

En combinant les deux équations, on obtient le coefficient de réflexion à l'interface Air-GaSe.

$$r_{12} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_1 \cos(i_1) - N_2 \cos(i_2)}{n_1 \cos(i_1) + N_2 \cos(i_2)}$$

b) - aux autres interfaces: (Voir figure 13)

Par une démarche analogue, on abouti aux coefficients de réflexions de suivants :

Interface GaSe – SiO_2 :

$$r_{23} = \frac{E'_r}{E'_t} = \frac{N_2 \cos(i_2) - n_3 \cos(i_3)}{N_2 \cos(i_2) + n_3 \cos(i_3)}$$

Interface SiO_2–Ag:

$$r_{34} = \frac{E''_r}{E''_t} = \frac{n_3 \cos(i_3) - N_4 \cos(i_4)}{n_3 \cos(i_3) + N_4 \cos(i_4)}$$

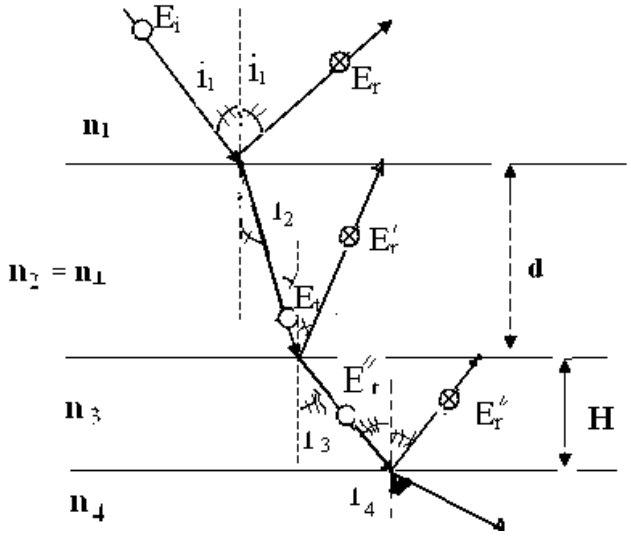


Figure 13

3) Calcul des réflectances des structures multicouches :

a)- Cas de la structure SiO_2 – GaSe- Air semi infinie

Structure formée par deux couches minces, le diélectrique SiO_2 et le semi-conducteur GaSe, au dessus d'elles la couche semi- infinie d'air (Voir figure 14).
Soit l'onde réfléchie en A, à l'interface Air- GaSe, et les ondes réfléchies en B, D, H, à l'interface GaSe-SiO_2.
Les points A', C', G', K étant, par construction, dans le même plan d'onde, on peut écrire que le temps mis par les différentes ondes pour aller de ce plan au foyer image F'_1 de la lentille L_1, est le même de sorte que l'on peut sommer les amplitudes des ondes précédentes. On obtient ; si l'onde incidente en A est égale à l'unité, la réflectance $\mathbf{r_{1\perp}}$, telle que:

$$r_{1\perp} = \frac{r_{12\perp} + r_{23\perp} e^{2i\delta_1}}{1 + r_{12\perp} r_{23\perp} e^{2i\delta_1}}$$

Où $r_{12\perp}$ et $r_{23\perp}$ sont les coefficients calculés en (1) et :

$$\delta_1 = \frac{2\, d\, n_2 \cos(i_2)}{\lambda}$$

δ_1 est la différence de phase entre le rayon [1] (chemin [AMA']) et le rayon [2] (Chemin [ABCC']). La différence de marche qui leur correspond est :

$$\Delta = n_1\, AM - n_2\, (AB+BC) = 2d\, n_2 \cos(i_2)$$

λ: longueur d'onde du laser incident et d est l'épaisseur de la couche ultra - mince semi-conductrice
La même différence de phase existe entre les rayons [2] et [3], [3] et [4] etc...

b)- Cas de la structure Ag- SiO_2 – GaSe- semi infinie

Structure formée par deux couches minces, celle du métal réflecteur et celle du diélectrique transparent SiO_2, au dessus d'elles la couche du semi-conducteur GaSe semi- infinie (Voir figure 15)
Dans ce cas la réflectance qui arrive sur la lentille est :

$$r_{2\perp} = \frac{r_{23\perp} + r_{34\perp}\, e^{2i\delta_2}}{1 + r_{23\perp}\, r_{34\perp}\, e^{2i\delta_2}}$$

Où $\mathbf{r_{23\perp}}$ et $r_{34\perp}$ sont les coefficients calculés en (1).

Et $$\delta_2 = \frac{2\pi H n_3 \cos(i_3)}{\lambda}$$

est la différence de phase entre le rayon [1] (chemin [A M A']) et le rayon [2] (Chemin [A B C C']). La différence de marche entre eux est :

$$\Delta = n_1\, \underline{A}\, \underline{M} - n_2\, (\underline{A}\, \underline{B} + \underline{B}\, \underline{C}) = 2H\, n_3 \cos(i_3)$$

λ longueur d'onde du laser incident et H est l'épaisseur de la couche diélectrique SiO_2
La même différence de phase existe entre les rayons [2] et [3], [3] et [4] etc....

4)- Calcul de la réflectance totale de la structure multicouche

Pour calculer l'intensité lumineuse réfléchie par le système I.E.R.S (Voir figures 17 et 18) composé des couches suivantes :
Le réflecteur métallique Ag, le diélectrique SiO_2, le semi-conducteur GaSe et enfin l'air on procède comme suit:

Au lieu de considérer le coefficient de réflexion r_{23}, calculé pour l'intensité réfléchie

par l'interface SiO_2-GaSe comme dans le cas a) (Voir figure 15), on prend, à la place, la réflectance $r_{2\perp}$ de la structure Ag-SiO_2- GaSe qui donne l'intensité sortante de GaSe et provenant de la couche de SiO_2 après avoir été réfléchie par le métal Ag.
Donc on prend la formule de la réflectance $\mathbf{r_{1\perp}}$ de la structure SiO_2-GaSe-Air, et on remplace dedans le coefficient de réflexion $\mathbf{r_{23}}$ de l'interface SiO_2 -GaSe par $\mathbf{r_{2\perp}}$. Ce qui donne :

$$r_{1\perp} = \frac{r_{12\perp} + r_{23\perp} e^{2i\delta_1}}{1 + r_{12\perp} r_{23\perp} e^{2i\delta_1}}$$, on remplace dedans r_{23} par

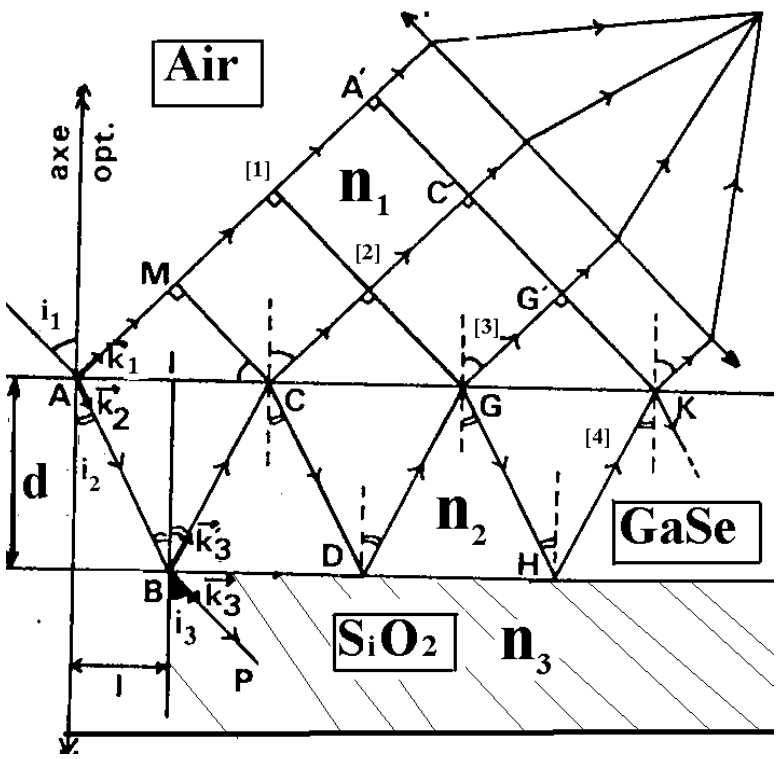


Figure 14 : *Interférences lumineuses dans la structure Air-GaSe-SiO_2.*

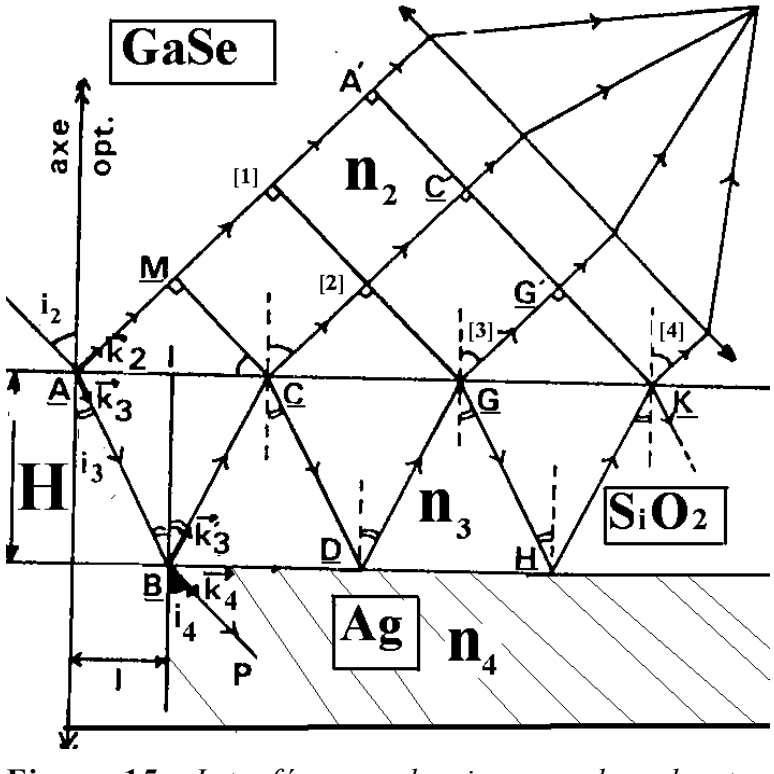


Figure 15 : *Interférences lumineuses dans la structure Ag-SiO_2-GaSe*

$$r_{2\perp} = \frac{r_{23\perp} + r_{34\perp} e^{2i\delta_2}}{1 + r_{23\perp} r_{34\perp} e^{2i\delta_2}}$$

Pour obtenir la réflectance totale I.E.R.S:

$$R_{\perp} = \frac{r_{12\perp} + r_{23\perp} e^{2i\delta_1} + r_{34\perp} e^{2i(\delta_1+\delta_2)} + r_{12\perp} r_{23\perp} r_{34\perp} e^{2i\delta_2}}{1 + r_{12\perp} r_{23\perp} e^{2i\delta_1} + r_{12\perp} r_{34\perp} e^{2i(\delta_1+\delta_2)} + r_{23\perp} r_{34\perp} e^{2i\delta_2}}$$

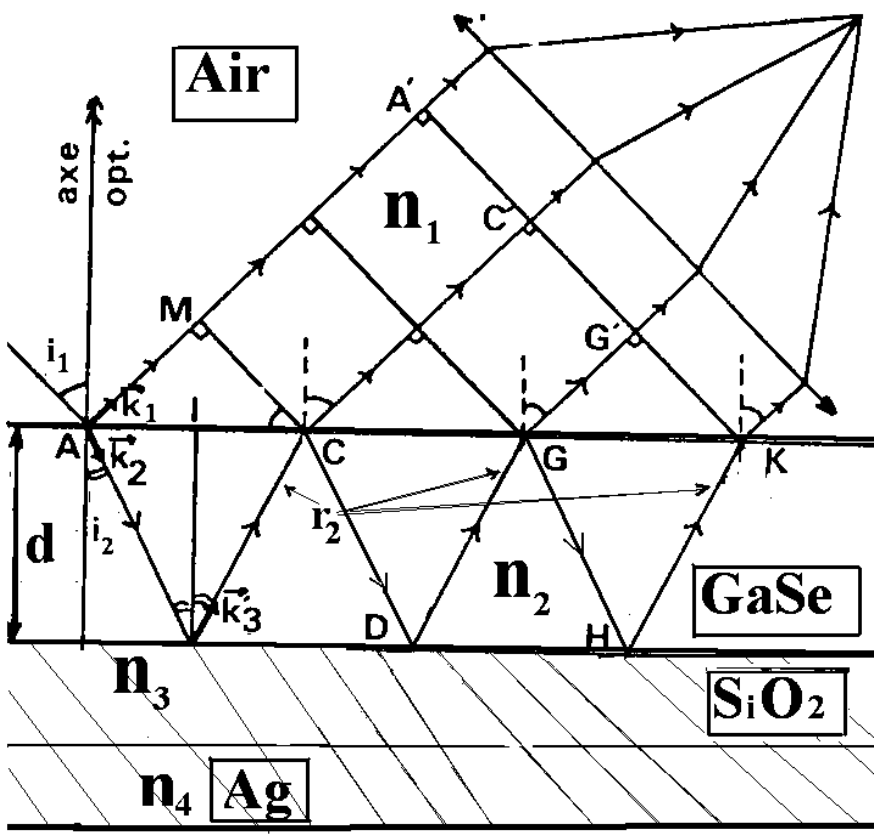


Figure 16 : *Multicouche I.E.R.S où le coefficient de réflexion* $\mathbf{r_{23}}$ *de l'interface* (SiO_2 *-GaSe) est remplacé par la réflectance de la structure Ag-*SiO_2*-GaSe* $\mathbf{r_{2\perp}}$.

Où $\mathbf{R_\perp}$ représente le coefficient de réflexion de la structure multicouche totale. Dans cette formule on peut fixer l'épaisseur « d » de la couche semi-conductrice étudiée et voir pour quelle valeur de l'épaisseur « H » de la couche diélectrique transparente la réflectance de la structure multicouche totale soit nulle pour augmenter l'absorption dans la couche de GaSe et amplifier au final le signal Raman émis pour l'analyse

5)-Analyse mathématique

La difficulté des calculs vient du fait que la plupart des quantités utilisées soient complexes, mais l'utilisation du logiciel MATLAB nous a permis d'annuler les parties réelles et complexes du numérateur de l'expression complexe.
Pour simplifier l'analyse, on fait les changements de variables suivants :

$r_{12\perp} = a+ib$; $r_{12\perp}\, r_{23\perp}\, r_{34\perp} = g+ih$ (1)

$r_{23\perp}\, e^{2i\,\delta_1} = c+ i\,q$; $r_{34\perp}\, e^{2i\,\delta_1} = 1+ if$ (2)

Toutes ces quantités s'expriment en fonction de i_1 l'angle d'incidence sur la couche à analysée et H l'épaisseur de la couche diélectrique SiO_2., car tous les angles d'incidences sont reliés par la loi de Descartes.

$$n_4 \sin(i_4) = n_3 \sin(i_3) = n_2 \sin(i_2) = \sin(i_1) \quad (3).$$

<u>Les données de base sont :</u>

- L'épaisseur du semi-conducteur GaSe d = 4 nm
- Les indices des différentes couches, soit ::
  L'air : $n_1 = 1$; GaSe : $n_2 = 3.22 + i\ 0.1$; SiO_2 : $n_3 = 1.462$; le métal Ag : $n_4 = 0.826 + i\ 6.28$.
- *La longueur d'onde du laser $\lambda = 514.52$ nm*

La condition $R_\perp = 0$ donne pour δ_2 l'expression suivante :

:

$$\delta_2 = 0{,}5 \arccos\left[\frac{(a+c)(1+g)+(b+q)(f+h)}{(1+g)^2+(f+h)^2}\right] \quad (4)$$

Finalement, on peut facilement obtenir l'expression de l'épaisseur de la couche **H** du diélectrique SiO_2 à choisir pour que la réflectance totale de l'hétérostructure soit nulle

($R_\perp = 0$) car:

$$H = \frac{\lambda\ \delta_2}{2\ \pi\ n_3 \cos(i_3)} \quad (5)$$

Sur la figure 17, on a tracé le graphe qui représente la variation de l'épaisseur H du diélectrique SiO_2 en fonction de l'angle d'incidence (i_1) du rayon laser.

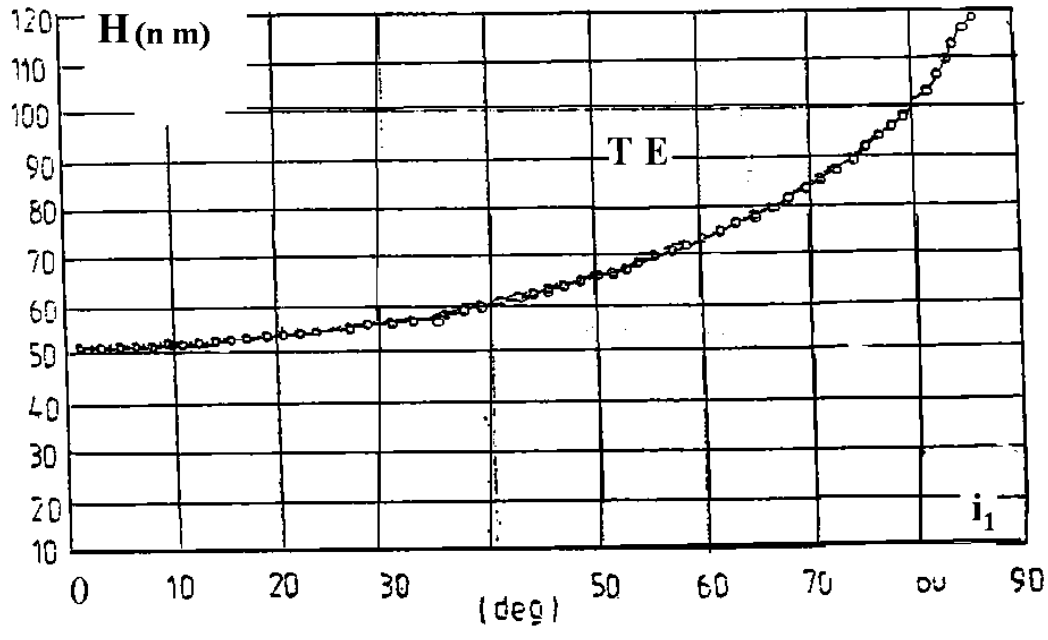


Figure 17 : Variation de « H » l'épaisseur du diélectrique SiO_2 en fonction de l'angle d'incidence sur la surface de GaSe. L'onde est normale à l'axe C, donc ordinaire.

Commentaire :

On remarque que « H » augmente avec la valeur de l'angle d'incidence i_1. Cette épaisseur reste presque constante pour $i_1 < 20°$, donc en quasi-rétrodiffusion, c'est à dire que le vecteur d'onde q est pratiquement parallèle à l'axe Oz.
En d'autres termes, la géométrie optique d'analyse Raman est du type Z (YY) Z ou Z (XX) Z. Ce qui nous permet de mettre en évidence la plupart des modes propres de GaSe et InSe.
Pour des valeurs de $i_1 > 20°$, « H » augmente de 60 nm à 120 nm.

VI-4-2-2- Cas de l'onde T.M (Voir figure 18)

1-Introduction

Pour le cas TM; les coefficients équivalents sont : $r_{12//}$-$r_{23//}$-$r_{34//}$-$r_{1//}$-$r_{2//}$ et $R_{//}$ -
Pour le cas de l'onde TM les calculs des coefficients de réflexion de la structure multicouche totale sont les mêmes sauf les expressions pour les coefficients de réflexion des interfaces Air-GaSe et GaSe-S_iO_2.

2)- Calcul des coefficients de réflexion de l'onde extraordinaire aux différents interfaces

a)- A l'interface Air-GaSe et GaSe-SiO_2

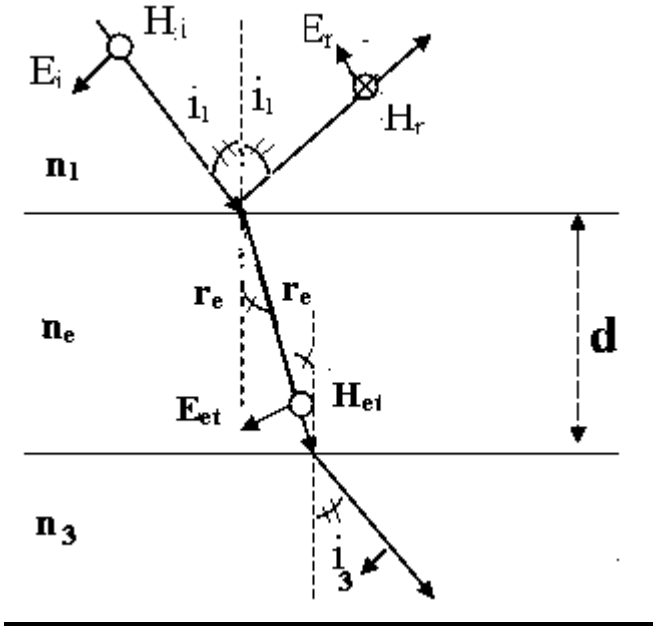


Figure 18

On pose $i_2 = \mathbf{r_e}$ l'angle d'incidence de l'onde extraordinaire. C'est l'angle que fait le rayon lumineux avec la normale à l'onde.

Soit le parcours lumineux de la figure 18 : La continuité des composantes tangentielles du champ électrique et magnétique entre les deux milieux l'air et GaSe. (Comme utilisé dans 2-a du paragraphe VI-4-2-1):
Et les équations de Maxwell :

$$\vec{D} = - \text{rot } \vec{H} \quad ; \quad \vec{H} = \text{rot } \vec{E}$$

(Voir la disposition de $\vec{E}, \vec{D}, \vec{H}$, dans la figure 6 du chapitre I). On obtient:

$$r_{12} = \frac{n_\perp n_{||} \cos(i_1) - n_1 (n^2_{||} - n^2_1 \sin^2(i_1))^{1/2}}{n_\perp n_{|||} \cos(i_1) + n_1 (n^2_{||} - n^2_1 \sin(i_1))^{1/2}} \quad ; \quad (6)$$

$$r_{23} = \frac{n_3 (n^2_{||} - n^2{}_3 \sin^2 (i_3))^{1/2} - n_\perp n_{||} \cos (i_3)}{n_3 (n^2_{||} - n^2{}_3 \sin (i_3))^{1/2} + n_\perp n_{||} \cos (i_3)} \quad ; (7)$$

b) - A l'interface SiO_2-Ag

$$r_{34} = \frac{n_4 \cos (i_4) - n_3 \cos(i_3)}{n_4 \cos (i_4) + n_3 \cos (i_3)} \quad ; \quad (8)$$

3)- Calcul des réflectances des structures Ag-SiO_2-GaSe et SiO_2-GaSe-Air

On obtient les mêmes formules qu'en 3) du paragraphe VI-4-2-1

4) Réflectance totale du système I.E.R.S

$$R_{//} = \frac{r_{12\perp} + r_{23\perp} e^{2i\delta_1} + r_{34\perp} e^{2i(\delta_1 + \delta_2)} + r_{12\perp} r_{23\perp} r_{34\perp} e^{2i\delta_2}}{1 + r_{12\perp} r_{23\perp} e^{2i\delta_1} + r_{12\perp} r_{34\perp} e^{2i(\delta_1 + \delta_2)} + r_{23\perp} r_{34\perp} e^{2i\delta_2}} \quad (8)$$

La condition $R_\perp = 0$ donne pour δ_2 la même expression que (5) :

Commentaire :

Sur la figure19 on a tracé le graphe qui représente la variation de l'épaisseur H du diélectrique SiO_2 en fonction de l'angle d'incidence **(i_1)** du rayon laser.
Pour des angles (i_1) < 70° l'épaisseur H ne varie pratiquement pas, elle est égale à 50 nm.
Pour i_1< 20°, donc en quasi-rétrodiffusion, c'est à dire que l'onde est pratiquement perpendiculaire à l'axe $\vec{C}$. Elle est donc ordinaire.

Si 90° > (i_1) > 70° alors 20 nm > H > 50 nm, c'est-à-dire que l'épaisseur du diélectrique S_iO_2 diminue. Dans ce cas la vibration de l'onde est pratiquement parallèle à l'axe optique $\vec{C}$ et n'admet pas de composante ordinaire.

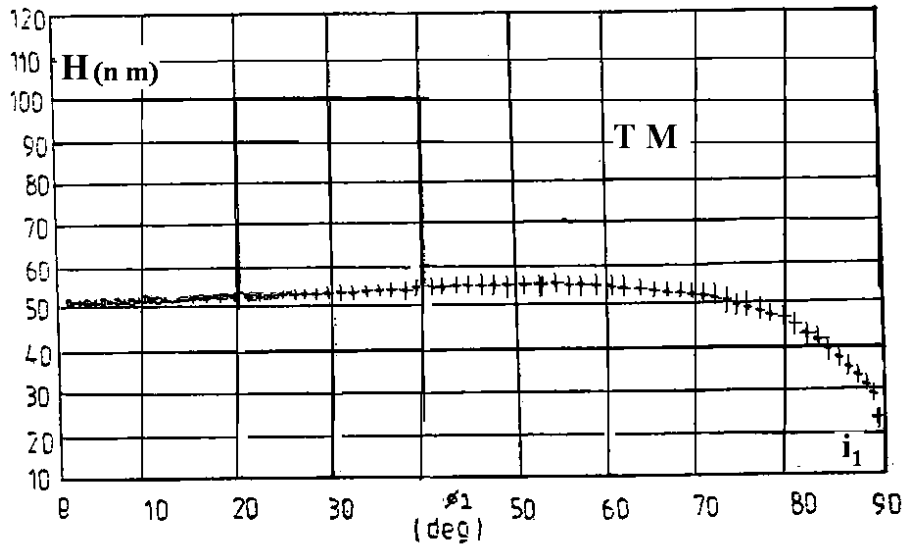


Figure 19 : Variation de « H » l'épaisseur du diélectrique S_i O_2 en fonction de l'angle d'incidence sur la surface de GaSe. L'onde est normale à l'axe C, donc extraordinaire.

VI-4-2-3 – Application concrète pour le composé GaSe

Pour voir si la méthode d'IERS peut être appliquée sur GaSe, on dispose des propriétés optiques de ce matériau dans la thèse de Piccioli.

Si l'onde est T.M, GaSe a un coefficient d'absorption α de l'ordre de 10^5 cm^{-1} dans le visible. Dans ce cas la méthode I.E.R.S est utilisable.

La figure 20 montre le spectre de deux échantillons différents ultraminces de GaSe d'épaisseur commune de 4 nm.
Les modes de vibrations observables, avec une géométrie optique I(JK)L qui permet d'avoir un coefficient d'absorption $\alpha \sim 10^5 cm^{-1}$ à l'incidence, sont du type X(ZX)Z, Y(ZY)Z , ou X(ZY)Z.

La figure 21 montre la géométrie optique quasi X (ZX) Z utilisée dans le montage Raman pour mettre en évidence les spectres de vibrations de ces deux couches ultra-minces.
Les modes de vibrations observés sont:

$E''^{(2)}$ à 58.1 cm^{-1}, $E''^{(4)}$ à 204.5 cm^{-1} observables dans des géométries optiques X(ZY)Z , Y(ZY)Z, et X(ZX)Z.
$A'_1{}^{(2)}$ à 131 cm^{-1}et $A'_1{}^{(3)}$ à 305.5 cm^{-1} observables dans des géométries optiques X (ZY) Z et Y (ZX) Z.

VI-4-2-4- Conclusion

Le système imaginé pour amplifier et détecter le signal Raman, s'est avéré réalisable pour une géométrie optique (Incidence presque rasante) où le coefficient d'absorption est assez grand et ce pour une couche ultra-mince de GaSe d'épaisseur 4 nm.
L'intensité du signal Raman détecté est proportionnelle à l'intensité de l'énergie lumineuse entrante et à celle qui est absorbée donc amplifiée.
Cela indique une forte augmentation de l'absorption dans la couche.
Cela est indiqué par l'analyse des spectres Raman de ces couches ultra-minces par rapport aux spectres des couches minces et massives de GaSe étudiées au chapitre IV.
En effet, on y retrouve les raies de vibrations Raman obtenues par les mêmes géométries optiques. Avec des analyses répétitives sur deux échantillons différents MBD3828 et MBD3818.

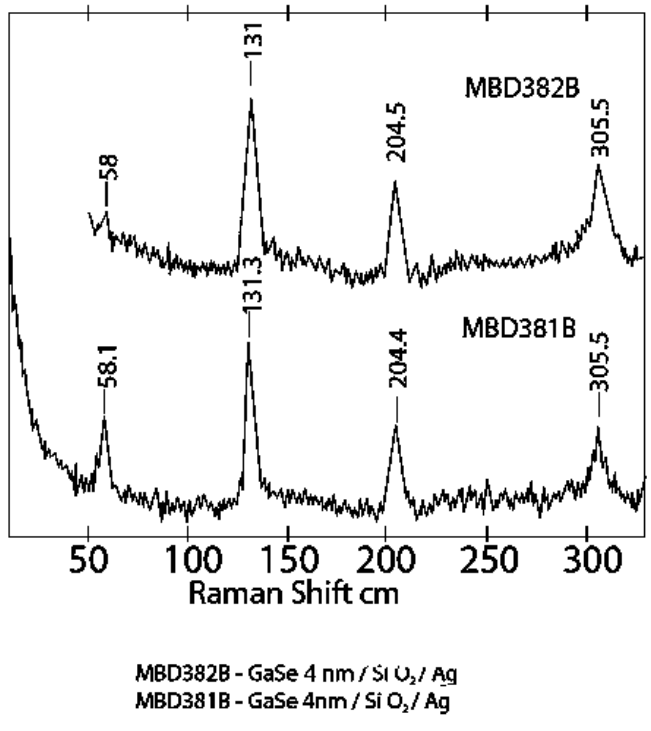


Figure 20: *Spectres de deux échantillons ultraminces de GaSe MBD3828 et MBD3818 d'épaisseurs $d_1 = d_2 = 4nm$*

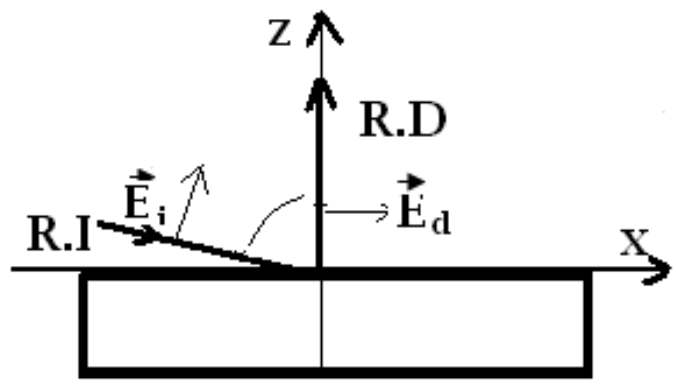


Figure 21 : *Géométrie optique Raman X (ZX) Z où le rayon incident est presque parallèle à l'axe $\vec{X}$ avec un champ électrique $\vec{E}_i$ quasi parallèle à l'axe $\vec{Z}$. Par contre le rayon sortant de l'échantillon est retrodiffusé suivant l'axe $\vec{Z}$ avec un champ électrique $\vec{E}_d$ parallèle à l'axe $\vec{X}$.*

CHAPITREVI

(1)- R.Loudon, J.Phys, 26, 677 (1965)

(2)- F. Abels, Optical Properties of Metallic Films, Physics of Thin Films, vol 12

(3) - E. Height, A. Zajac, Optics

(4)- P.Rouard, ANN. De physique, 7, 291 (1937)

(5)- O.S.Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, 1965

(6)- N.Piccioli, thèse du Doctorat d'Etat, 1985(Paris VI)

(7)- Born and Wolf, Principales of Optics, 1963

(8)- Bertrand, thèse de doctorat

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons profité de l'occasion qui nous était offerte afin de trouver un système de détection et d'amplification d'un signal d'analyse optique Raman des couches ultra-minces de GaSe et InSe, pour faire une étude plus élaborée des lamellaires semi-conducteurs qui comprend les parties suivantes :

- L'étude de leurs structures cristallines et leurs différents polytypes ; ainsi que leurs propriétés anisotropes. Electriques mais surtout optiques

- Leurs utilités dans la technologie électronique comme (Microbatterie à électrolyte solide, transistors optique, diode laser et précurseurs des matériaux de piles solaires).

- La compréhension des théories Raman et photoluminescence ainsi que leurs mises en pratiques pour mettre en évidence les caractéristiques vibratoires et électroniques de ces lamellaires.

- De bien suivre, l'évolution vers une bonne qualité des couches minces de ces lamellaires dont l'épaisseur est supérieure à 500 A° par comparaison avec leurs massifs. Et cela grâce aux spectroscopies Raman et photoluminescence.
  Puis, on a démontré par la théorie et l'expérience la linéarité de l'intensité Raman avec l'épaisseur de l'échantillon. On a conclu à l'impossibilité de mettre en évidence les spectres Raman des couches ultra-minces d'épaisseurs inférieures à 500 A°.

- L'utilisation, de la théorie des groupes quantique et de la loi fondamentale de la mécanique, aux lamellaires InSe et GaSe, nous a permit de prédire les valeurs de leurs fréquences de vibrations des modes normaux. En les comparants avec celles des fréquences expérimentales, on retrouve les mêmes valeurs avec une très bonne précision. En, on conclut que le modèle de chaines linéaires de Wieting est bon pour l'étude théorique des modes des vibrations des semi-conducteurs GaSe et InSe. En conséquence, on peut non seulement prévoir les valeurs des fréquences de ces modes, mais aussi déduire le potentiel cristallin de chacun des composés. Ce modèle pourra être utilisé pour d'autres types de lamellaires semi-conducteurs.

- Enfin n'oublions pas que le but de notre travail à été conçu après avoir constaté l'impossibilité de détecter le signal optique Raman pour des couches minces d'épaisseurs inférieures à 450 A°.

  Ce qui nous a amené a imaginé le système hétérostructure GaSe / SiO_2 / Ag pour l'amplifier et le détecter qui s'est avéré réalisable pour une géométrie optique (Incidence presque rasante) où le coefficient d'absorption est assez grand et ce pour une couche ultra-mince de GaSe d'épaisseur e = 450 nm.

  L'intensité du signal Raman détecté est proportionnelle à l'intensité de l'énergie lumineuse entrante et à celle qui est absorbée donc amplifiée. Cela indique une forte augmentation de l'absorption dans la couche.

  L'analyse des spectres Raman de, ces couches ultra-minces par rapport aux spectres des couches minces et massives de GaSe étudiées au chapitre IV, le confirme.

  En effet, on y retrouve les raies de vibrations Raman obtenues par les mêmes géométries optiques avec des analyses répétitives sur deux échantillons différents MBD3828 et MBD3818.

  Il est, alors, possible d'appliquer ce système d'amplification, pour augmenter l'absorption optique d'une certaine onde monochromatique dans une diode photovoltaïque au silicium ou tout autre semi-conducteur afin d'y augmenter la conduction électrique.

  L'onde lumineuse choisie, émise par le soleil, est celle qui a la meilleure densité spectrale. Sa longueur d'onde doit être de 550 nm correspondants au jaune.