

Titre: Anisotropie du dipôle d'émission du GaSe mesurée par photoluminescence
Title: photoluminescence

Auteur: Arnaud Depuydt
Author:

Date: 2024

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Depuydt, A. (2024). Anisotropie du dipôle d'émission du GaSe mesurée par photoluminescence [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/61896/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/61896/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Sébastien Francoeur
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Anisotropie du dipôle d'émission du GaSe mesurée par photoluminescence

ARNAUD DEPUYDT
Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie physique

Décembre 2024

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Anisotropie du dipôle d'émission du GaSe mesurée par photoluminescence

présenté par **Arnaud DEPUYDT**
en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Yves-Alain PETER, président
Sébastien FRANCOEUR, membre et directeur de recherche
Stéphane KÉNA-COHEN, membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Polytechnique Montréal et l'Université Libre de Bruxelles pour m'avoir offert l'opportunité de traverser l'atlantique afin de poursuivre une maîtrise au Québec. Cet échange m'a permis non seulement d'approfondir mes connaissances académiques, mais aussi d'être immergé dans une nouvelle culture. Cette expérience outre-Atlantique a eu un impact considérable, tant sur mon parcours professionnel que sur mon développement personnel.

J'ai eu la chance de partager mes journées de travail avec des collègues de laboratoire tous aussi unique que captivant. Merci à Clément pour son précieux partage de connaissances expérimentales à mes débuts. Rayan, Marcin et Nicolas, je vous remercie pour les moments passés ensemble et nos discussions interminables, qu'elles portent sur la physique, la politique ou l'escalade. Simon, ta présence constante, au bureau comme aux tables optiques, a été pour moi un véritable exemple.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide des techniciens du département de physique, Gregory et David. Leur dévouement et leur expertise ont permis la réalisation de composants sur mesure pour le montage, contribuant directement aux résultats de ce travail.

Je suis profondément reconnaissant envers mon directeur de recherche, le professeur Sébastien Francoeur, pour son soutien constant tout au long de mes recherches. Nos discussions hebdomadaires et ses questions pointues et instructives m'ont continuellement stimulé et poussé à dépasser mes limites. Son accompagnement a été précieux, tant dans mes travaux académiques que dans les aspects plus personnels de mon parcours d'étudiant.

Enfin, je souhaite remercier mes proches qui m'ont épaulé tout au long de ce parcours. Je remercie chaleureusement mes colocataires pour avoir illuminé mes soirées après de longues journées au laboratoire. Ma reconnaissance va à ma mère, dont le soutien est resté indéfectible malgré la distance. Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement Ariane, pour sa patience et ses encouragements qui m'ont été infiniment précieux.

RÉSUMÉ

Au cours de la dernière décennie, des efforts considérables ont été consacrés à l'étude des matériaux bidimensionnels. Grâce à leur faible épaisseur permettant de confiner fortement la lumière et les propriétés physiques qui en découlent, ils ouvrent la voie à des applications de nouvelle génération dans divers domaines tels que l'optoélectronique ou la nanophotonique. Parmi ces matériaux, le séléniure de gallium (GaSe) se distingue entre autres grâce à sa large bande interdite, son dipôle d'émission hors-plan et ses performances en optique non linéaire. Il est également très prometteur en optique quantique par l'entremise de phonon-polaritons, quasi-particules quantiques formées par superposition d'un phonon polaire et d'un photon. Ceci est particulièrement intéressant dans la recherche constante de confiner la lumière et contrôler les interactions lumière-matière.

Cependant, malgré ces attraits, la disposition exacte des bandes électroniques du GaSe reste une question non résolue. Plus précisément, un doute subsiste quant au caractère direct ou indirect de la bande interdite du matériau. Cette ambiguïté, alimentée par des preuves expérimentales et théoriques contradictoires, freine non seulement l'intégration de ce matériau dans des applications pratiques, mais limite également son utilisation dans des recherches sur d'autres phénomènes, tels que les phonon-polaritons, où une compréhension claire de ses propriétés fondamentales est essentielle.

Ce mémoire aborde cette problématique à l'aide de mesures de photoluminescence réalisées à température et puissance d'excitation variables. En étudiant l'émission depuis la surface et la tranche du cristal, ainsi que l'impact de la polarisation, de nouvelles informations sont mises en évidence. L'objectif de ce travail est de permettre une meilleure compréhension de la structure de bandes du GaSe et de faciliter son exploitation dans des études futures.

Une première contribution consiste à démontrer une différence d'énergie centrale entre la luminescence émise par la surface et la tranche du matériau. Ceci suggère des origines distinctes pour les transitions optiques impliquées dans ces deux géométries. L'observation inédite de cette anisotropie s'accompagne de variations en température différentes et est impactée différemment par la configuration de polarisation de l'excitation et la détection de la photoluminescence du GaSe. Ceci permet de situer la bande interdite directe du matériau à une énergie de 2,12 eV à 77 K.

La seconde contribution de ce travail est l'observation du phénomène d'auto-absorption au sein du matériau. Ce phénomène est étudié en détail pour expliquer le lien entre polarisation et énergie centrale des spectres mesurés sur la tranche du cristal. L'auto-absorption n'est pas

observée lors de mesures réalisées sur la surface, soulignant à nouveau la différence d'origine des transitions optiques observées.

Enfin, la troisième et dernière contribution de ce mémoire met en lien les transitions observées et leur temps de vie, grâce à des mesures de photoluminescence résolue dans le temps. Ces mesures apportent une dimension temporelle à l'analyse des émissions en régime stationnaire et fournissent des informations supplémentaires sur leur nature. En particulier, la lenteur des mécanismes de recombinaison radiative pour une émission polarisée dans le plan porte à croire que cette transition correspond à la bande interdite indirecte.

Ces résultats mènent à proposer l'hypothèse d'une bande de conduction possédant deux minima locaux. Le premier, situé directement au-dessus du maximum de la bande de valence, correspond à une bande interdite directe. Le second, résultant en une transition indirecte, se trouve à une énergie légèrement inférieure au premier. La différence d'énergie entre ces deux transitions évolue avec la température. Cette évolution en température est une nouvelle proposition pour appréhender la structure de bandes du GaSe et peut expliquer les difficultés à trouver un consensus dans les recherches antérieures. Ainsi, ces travaux contribuent à clarifier les propriétés fondamentales du GaSe grâce à une étude expérimentale approfondie et ouvrent la voie à une meilleure utilisation de ce matériau dans les dispositifs optoélectroniques du futur.

ABSTRACT

Over the last decade, significant interest has been devoted to 2D materials. Thanks to their ability to strongly confine light owing to their ultrathin nature, these materials have paved the way for next-generation applications in various fields such as optoelectronics and nanophotonics. Gallium selenide (GaSe) is of particular interest within the variety of two-dimensional materials because of its large bandgap extending to the visible spectrum as well as its out-of-plane emission dipole and its optical nonlinear properties. Furthermore, phonon-polaritons, hybrid quasiparticles formed from the coupling of polar phonons and photons, have recently been observed in GaSe showing great potential for quantum optics applications. These unique properties position GaSe as a key material in the pursuit of advanced light confinement and enhanced control of light-matter interactions.

However, the exact nature of the band structure of GaSe is still an open issue. The direct or indirect character of its optical transitions has not been conclusively established yet, with several experimental and theoretical findings in contradiction. A better understanding of such a fundamental property would be very beneficial for both future applications and new research. For example, the detailed study of the phonon-polaritons in GaSe would be greatly favored by a complete characterization of the band structure of this material.

This issue is investigated by means of photoluminescence spectroscopy. The effects of temperature, excitation power, and light polarization (excitation and emission) are systematically studied for both the edge and surface of the crystal. These observations bring to light the anisotropy of the emission dipole and give deeper insights into the bands of GaSe with the aim of promoting this material for innovative applications and encouraging further research.

One of the key findings of this work is the identification of an energy difference between the luminescence emitted from the surface and the edge of the material, indicating distinct origins for the optical transitions in these two geometries. This new observation is further supported by differences in the temperature dependence of the emission energy and by a different response to the excitation and emission polarization configurations. These results point to a direct band gap of GaSe at an energy of 2.12 eV at 77 K.

A second contribution of this work is the observation of self-absorption in this material. A detailed study of this effect explains the relation between polarization and the position of the central energy of spectra measured at the crystal edge. The different origins of the optical transitions are further underlined by the fact that self-absorption does not show up when measurements are performed on the surface.

Finally, the last contribution of this work involves time-resolved photoluminescence measurements that correlate the observed transitions with their lifetimes, adding a temporal dimension to the analysis of the nature of such transitions through the previously analyzed steady-state emissions. Precisely, it indicates that this transition could be associated with an indirect band gap because of the observed slow radiative recombination mechanisms for in-plane polarized emission.

These results suggest that the conduction band of GaSe features two local minima. The first one corresponds to a direct band gap at the center of the Brillouin zone, while the second, forming an indirect transition, lies at a lower energy level. The separation between them depends on temperature and hence gives a new insight into the band structure of GaSe and partially explains the difficulties arising in earlier studies. The present experimental work enhances the understanding of the basic properties of GaSe, giving a more complete picture of its electronic structure, and opens the path to possible applications of GaSe in future optoelectronic devices.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Plan du mémoire	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	5
2.1 Sélénium de gallium	5
2.1.1 Structure cristalline	5
2.1.2 Structure des bandes électroniques	7
2.1.3 Règles de sélection optiques	13
2.1.4 Propriétés optiques non linéaires	14
CHAPITRE 3 PRÉPARATION D'ÉCHANTILLONS ET MONTAGE EXPÉRIMENTAL	16
3.1 Préparation des échantillons	16
3.1.1 Exfoliation mécanique	16
3.1.2 Caractérisation des échantillons	19
3.1.3 Protection des échantillons	22
3.2 Mesures de photoluminescence	23
3.2.1 Montage optique en réflexion	23
3.2.2 Montage optique avec excitation orthogonale	25
3.2.3 Calibration	27
3.2.4 Traitement des données	29
3.3 Mesures de temps de vie	31

3.3.1	Montage optique	31
3.3.2	Fonction de réponse instrumentale du montage	33
3.3.3	Traitements des données	34
CHAPITRE 4 RÉSULTATS		36
4.1	Mesures sur la surface des échantillons	36
4.1.1	Température ambiante	37
4.1.2	Température cryogénique	40
4.1.3	Variation de température	43
4.2	Mesures sur la tranche des échantillons	46
4.2.1	Température ambiante	46
4.2.2	Température cryogénique	51
4.2.3	Variation de température	55
4.3	Mesures au bord des échantillons	57
4.4	Géométrie orthogonale	59
4.5	Photoluminescence résolue dans le temps	62
4.5.1	Temps de vie sur la surface à température ambiante	62
4.5.2	Temps de vie sur la tranche à température ambiante	65
4.5.3	Temps de vie à basse température	66
4.6	Discussion des résultats	68
CHAPITRE 5 CONCLUSION		73
5.1	Synthèse des travaux	73
5.2	Limitations et améliorations futures	74
RÉFÉRENCES		76

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Précision des deux méthodes de calibration	28
Tableau 4.1	Synthèse des estimations des ajustements par profil lorentzien des raies 1 à 4 observés sur la surface à 77 K avec une puissance d'excitation de 30 μ W	42
Tableau 4.2	Synthèse des estimations des ajustements par profil lorentzien des quatre configurations de polarisation observées sur la tranche à 300 K avec une puissance d'excitation de 100 μ W	48
Tableau 4.3	Synthèse des estimations des ajustements par profil gaussien des quatre configurations observées sur la tranche à 77 K avec une puissance d'excitation de 1 mW	53
Tableau 4.4	Synthèse des données expérimentales pour chaque mesure	68
Tableau 4.5	Synthèse des estimations des intensités intégrées des transitions dominantes pour chaque mesure à 300 K et 77 K	70

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Bandes interdites de matériaux 2D formés à partir des groupes III/IV-VI	2
Figure 2.1	Structure cristalline des polytypes du GaSe	6
Figure 2.2	Structures de bandes proposées pour le GaSe épais	8
Figure 2.3	Structures de bandes obtenues par simulations numériques pour le GaSe épais	10
Figure 2.4	Photoluminescence du InSe et du GaSe en fonction du nombre de couches	11
Figure 2.5	Structure de bandes de la monocouche du GaSe	12
Figure 2.6	Spectres de la génération de seconde harmonique dans le GaSe et MoS ₂ en fonction du nombre de couches	15
Figure 3.1	Processus d'exfoliation mécanique menant à des échantillons minces .	17
Figure 3.2	Tranche d'un échantillon épais	19
Figure 3.3	Vue au microscope optique du résultat d'exfoliation mécanique . . .	20
Figure 3.4	Caractérisation de l'épaisseur par AFM	21
Figure 3.5	Schéma du montage optique de photoluminescence (PL)	23
Figure 3.6	Schéma du montage optique de PL avec excitation orthogonale à la détection	26
Figure 3.7	Calibration automatisée du logiciel LightField	27
Figure 3.8	Spectres d'émission des lampes de référence	29
Figure 3.9	Sélection des pixels actifs sur la caméra PyLoN	30
Figure 3.10	Schéma du montage de mesure de temps de vie	32
Figure 3.11	Fonction de réponse instrumentale du montage de mesure de temps de vie	33
Figure 3.12	Exemple de traitement des mesures de temps de vie	35
Figure 4.1	Spectre du GaSe mesuré sur la surface à 300 K avec une puissance d'excitation de 1 mW	37
Figure 4.2	Spectres du GaSe mesurés sur la surface à 300 K pour différentes puissances d'excitation	38
Figure 4.3	Évolution des transitions mesurées sur la surface à 300 K en fonction de la puissance d'excitation	40
Figure 4.4	Spectre du GaSe mesuré sur la surface à 77 K avec une puissance d'excitation de 30 µW	41
Figure 4.5	Spectres du GaSe mesurés sur la surface à 77 K pour différentes puissances d'excitation	42

Figure 4.6	Évolution des transitions 1 à 4 mesurées sur la surface à 77 K en fonction de la puissance d'excitation	43
Figure 4.7	Spectres du GaSe mesurés sur la surface pour différentes températures avec 1 mW de puissance d'excitation	45
Figure 4.8	Évolution des spectres mesurés sur la surface avec une puissance d'excitation de 1 mW en fonction de la température pour la configuration de polarisation \perp_y	45
Figure 4.9	Spectre du GaSe mesuré sur la tranche à 300 K avec une puissance d'excitation de 1 mW	47
Figure 4.10	Spectres du GaSe mesurés sur la tranche à 300 K pour différentes puissances d'excitation	50
Figure 4.11	Évolution des raies mesurées sur la tranche à 300 K en fonction de la puissance d'excitation	50
Figure 4.12	Spectre du GaSe mesuré sur la tranche à 77 K avec une puissance d'excitation de 1 mW	52
Figure 4.13	Spectres du GaSe mesurés sur la tranche à 77 K pour différentes puissances d'excitation	54
Figure 4.14	Évolution des raies mesurées sur la tranche à 77 K en fonction de la puissance d'excitation	54
Figure 4.15	Spectres du GaSe mesurés sur la tranche pour différentes températures avec 1 mW de puissance d'excitation	56
Figure 4.16	Énergie centrale du pic à plus haute énergie des spectres mesurés sur la tranche avec une puissance d'excitation de 1 mW en fonction de la température	56
Figure 4.17	Spectres du GaSe mesurés au bord de la surface à 77 K pour des puissances d'excitation de 100 μ W et 1 mW	58
Figure 4.18	Schéma de la géométrie orthogonale	59
Figure 4.19	Spectres du GaSe en géométrie orthogonale à 300 K et 77 K avec 3 mW de puissance d'excitation	60
Figure 4.20	Histogramme de décroissance de la PL émise à 1,998 eV mesuré sur la surface à 300 K avec une puissance moyenne d'excitation de 90 μ W . .	63
Figure 4.21	Histogramme de décroissance de la PL mesuré sur la surface à 300 K avec une puissance moyenne d'excitation de 50 μ W pour différentes positions spectrales	64
Figure 4.22	Évolution de l'estimation du temps de vie en fonction de la puissance d'excitation pour les histogrammes mesurés sur la surface à 300 K . .	64

Figure 4.23	Histogramme de décroissance de la PL émise à 1,998 eV mesuré sur la tranche à 300 K	65
Figure 4.24	Histogramme de décroissance de la PL mesuré sur la surface et la tranche à 77 K	66
Figure 4.25	Évolution des temps de vie τ_1 et τ_2 en fonction de la puissance d'excitation pour les histogrammes mesurés sur la surface et la tranche en configuration cc à 77 K	67

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Microscopie à force atomique, Atomic Force Microscopy
ARPES	Spectroscopie photoélectronique résolue en angle, Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
BC	Bande de conduction
BI	Bande interdite
BV	Bande de valence
CCD	Dispositif à transfert de charges, Charge Coupled Device
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité, Density Functional Theory
FWHM	Largeur à mi-hauteur du maximum, Full Width at Half Maximum
h-BN	Nitrure de bore hexagonal
IRF	Fonction de réponse instrumentale, Instrument Response Function
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PL	Photoluminescence
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PTMC	Monochalcogénures de métaux post-transition, Post-Transition Metal Monochalcogenides
NA	Ouverture numérique, Numerical Aperture
RMSE	Erreur quadratique moyenne, Root Mean Square Error
SHG	Génération de seconde harmonique, Second-Harmonic Generation
SOC	Couplage spin-orbite, Spin-Orbit Coupling
SPAD	Photodiode à avalanche à photons uniques, Single Photon Avalanche Detector
STM	Microscopie à effet tunnel, Scanning Tunneling Microscopy
TCSPC	Comptage de photons uniques temporellement corrélés, Time-Correlated Single Photon Counting
TMDC	Dichalcogénures de métaux de transition, Transition Metal Dichalcogenides
vdW	van der Waals

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Depuis sa découverte en 2004, le graphène s'est imposé comme un nanomatériaux fonctionnel prometteur, grâce à ses propriétés exceptionnelles, telles qu'une conductivité électrique élevée, une grande résistance mécanique, une conductivité thermique remarquable et une transparence optique élevée [1]. Ces qualités ont permis des avancées notables dans divers domaines d'application, comme les transistors, les cellules solaires et les batteries. De plus, l'intérêt suscité par le graphène a fortement accéléré le développement et l'amélioration de méthodes de fabrication ainsi que des outils de simulation théorique. Toutefois, l'absence de bande interdite dans le graphène restreint son usage dans les dispositifs optoélectroniques, ce qui a orienté les recherches vers d'autres matériaux 2D. Les premiers à être étudiés étaient les dichalcogénures de métaux de transition, tels que le MoS_2 et le WSe_2 . Par la suite, la gamme de matériaux s'est élargie aux monochalcogénures de métaux post-transition. Leur principal atout réside dans leur bande interdite plus large, qui permet d'explorer une gamme étendue de longueurs d'onde. Grâce à leur structure cristalline relativement simple et à une grande diversité de bandes interdites couvrant l'infrarouge moyen jusqu'à l'ultraviolet (figure 1.1), ces matériaux se sont rapidement démarqués [2].

Parmi cette nouvelle famille de matériaux, le GaSe se distingue comme un semi-conducteur III-VI particulièrement attractif entre autres en raison de ses propriétés optiques exceptionnelles telles qu'une transparence élevée ou la génération d'harmoniques intenses. Sa bande interdite est par ailleurs grande en comparaison avec d'autres matériaux 2D, permettant son utilisation dans le visible. Ces caractéristiques ouvrent la voie à de nombreuses applications, notamment l'émission de photons uniques [3], la photodétection [4] ou la fabrication de transistors à effet de champ [5, 6]. De plus, la faible interaction entre les couches atomiques du GaSe permet la conception d'hétérostructures, permettant de combiner les avantages de plusieurs matériaux pour optimiser les dispositifs optoélectroniques. Les hétérostructures à base de GaSe ont montré une efficacité et une sensibilité remarquables pour la photodétection, en particulier dans le spectre visible et ultraviolet [7, 8].

En outre, la bande interdite du GaSe, compatible avec le spectre visible et proche des potentiels d'oxydation/réduction de l'eau, en fait un matériau prometteur pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir d'énergie solaire [9, 10]. De plus, le GaSe est extrêmement sensible à certains gaz, ce qui permet des applications dans la détection de composés tels que le NH_3 et le NO_2 [11, 12]. Ainsi, ce matériau peut contribuer aux innovations relatives aux problématiques grandissantes des enjeux climatiques.

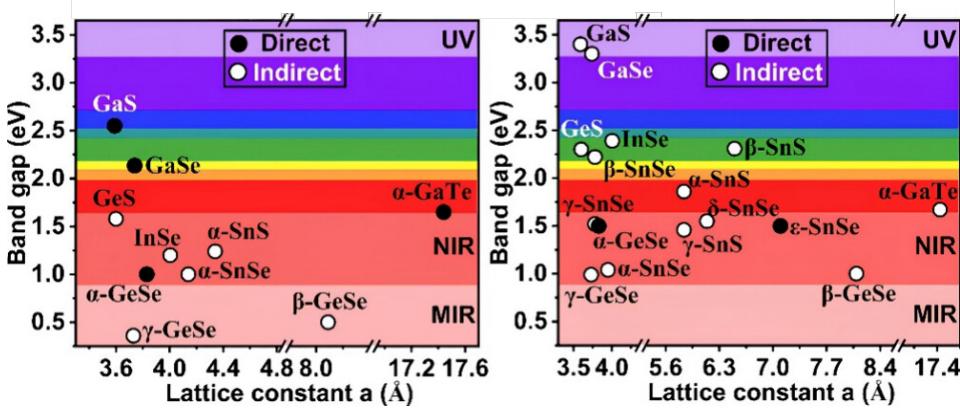


FIGURE 1.1 Bandes interdites de matériaux 2D formés à partir des groupes III/IV-VI. Les cercles noirs et blancs indiquent respectivement la nature directe ou indirecte de la bande interdite. Le fond coloré représente le spectre lumineux. **Gauche** : matériaux en cristal épais. **Droite** : monocouches. Adapté avec permission de [2] © 2024 American Chemical Society.

Récemment, *Alaric Bergeron* et *Clément Gradziel*, deux étudiants du groupe, ont démontré la possibilité d'observer des phonons-polaritons dans le GaSe à l'aide de la spectroscopie Raman [13]. Leurs observations révèlent qu'une excitation lumineuse en résonance avec l'exciton du GaSe amplifie considérablement le signal, permettant une étude approfondie des phénomènes polaritoniques. Grâce à cette approche, ils ont observé un facteur de confinement et une distance de propagation des phonons-polaritons hyperboliques plus élevés dans le GaSe que dans le h-BN et le MoO₃. Cela positionne le GaSe parmi les matériaux les plus prometteurs pour la fabrication de guides d'onde polaritoniques.

Malgré ces avancées et le potentiel technologique démontré du GaSe, une question fondamentale reste au cœur des débats scientifiques : la disposition exacte de sa structure de bandes électroniques. En particulier, le caractère direct ou indirect de sa bande interdite, pourtant crucial pour comprendre ses propriétés optoélectroniques, demeure controversé après plus de cinquante ans d'études. Cette incertitude constitue un obstacle majeur à l'optimisation des applications, car la structure de bandes détermine directement les interactions lumière-matière et donc l'efficacité des dispositifs basés sur le GaSe. C'est pourquoi des observations expérimentales rigoureuses sont nécessaires pour faire avancer ce débat vers un consensus et pouvoir exploiter pleinement le potentiel de ce matériau.

L'étude des propriétés optiques constitue une approche privilégiée pour sonder la structure électronique des matériaux semi-conducteurs. Si les mesures d'absorption optique permettent de déterminer la largeur de la bande interdite avec une relative simplicité, elles ne révèlent pas d'informations sur les mécanismes de recombinaison radiative. La spectroscopie de pho-

toluminescence, où le matériau absorbe puis réemet de la lumière, permet une caractérisation exhaustive de ces processus. Cette technique complémentaire permet d'explorer non seulement la structure de bandes électroniques, mais aussi l'implication des phonons et l'influence des défauts cristallins sur les propriétés optiques. En particulier, l'analyse des spectres obtenus renseigne sur la dynamique des porteurs de charge, les états localisés et les différents canaux de recombinaison radiative. La dimension temporelle de ces mécanismes, accessible par la mesure des temps de vie des signaux émis, enrichit considérablement cette analyse. En mesurant le temps caractéristique de décroissance de la luminescence après une excitation pulsée, cette méthode permet d'identifier et de quantifier les différents processus de recombinaison en compétition. Ces informations temporelles sont cruciales pour distinguer les transitions directes, caractérisées par des temps de vie courts, des transitions indirectes qui présentent généralement des décroissances plus lentes.

Ce mémoire s'articule autour d'une caractérisation approfondie des propriétés de photoluminescence du GaSe. Dans un premier temps, l'influence des paramètres expérimentaux (température, puissance d'excitation, polarisation) sur le signal de luminescence est étudiée, en explorant deux configurations géométriques distinctes : l'émission par la surface et par la tranche du cristal. Ces géométries de mesure permettent de mettre en évidence l'anisotropie du dipôle d'émission du GaSe en examinant les spectres obtenus pour des faisceaux d'excitation et de détection polarisés dans le plan et hors du plan. Ensuite, cette analyse spectrale est complétée par des mesures résolues en temps qui offrent un aperçu de la dynamique des processus de recombinaison. L'ensemble de ces observations expérimentales est finalement utilisé pour proposer des modèles explicatifs visant à élucider la nature de la bande interdite du GaSe.

1.1 Plan du mémoire

Afin d'atteindre ces objectifs de recherche, ce mémoire est divisé en cinq chapitres, chacun apportant un éclairage particulier sur l'analyse finale de la structure des bandes électroniques du GaSe.

Au chapitre 2 figure une revue de littérature dans laquelle sont présentés et analysés les travaux précédents sur le GaSe. Ce chapitre met en lumière les études menées pour caractériser le GaSe et discute des résultats parfois contradictoires concernant la nature de sa bande interdite.

Les montages optiques utilisés pour les expériences ainsi que la préparation des échantillons sont ensuite présentés au chapitre 3. Les composants du dispositif expérimental sont décrits, y

compris la source lumineuse, les détecteurs, et le cryostat permettant de réaliser des mesures à basse température. La procédure de préparation des échantillons est également détaillée, en mettant l'accent sur les méthodes assurant la qualité et la reproductibilité des mesures.

Le chapitre 4 expose les résultats expérimentaux obtenus en se concentrant sur l'analyse des spectres de photoluminescence et du temps de vie du GaSe. Les données expérimentales sont comparées aux résultats antérieurs issus de la littérature. Les spectres mesurés sont interprétés afin de déterminer la nature directe ou indirecte de la bande interdite, clarifiant de cette façon les ambiguïtés sur la structure électronique du GaSe.

Enfin, le chapitre 5 aborde les conclusions et propose des perspectives de recherche futures. Ce chapitre récapitule les résultats principaux de l'étude, en soulignant les contributions à la compréhension des transitions électroniques et de la photoluminescence du matériau. Il suggère également des pistes de recherche à explorer pour approfondir ces travaux.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Avant d'aborder le cœur de ce travail, ce chapitre propose un survol des recherches antérieures sur la photoluminescence du GaSe. Après une présentation de la structure cristalline et des différents polytypes, la structure de bande du matériau est discutée, avec un examen de la littérature sur la disposition exacte de la bande interdite, depuis les premières études jusqu'aux plus récentes. Par la suite, les propriétés optiques du sélénium de gallium sont détaillées, en mettant l'accent sur les règles de sélection optiques. Enfin, les effets d'optique non linéaire du GaSe sont abordés, mettant en lumière ses performances dans ce domaine.

2.1 Sélénium de gallium

Le sélénium de gallium (GaSe) est un semi-conducteur de la famille des composés III-VI, découvert pour la première fois en 1934 [14], dans la lignée d'autres matériaux similaires comme l'InSe et le GaS [15, 16]. Ces composés, communément appelés monochalcogénures de métaux post-transition (PTMC), ont suscité un vif intérêt entre les années 1950 et 1980, en raison de leur forte anisotropie et de leurs non-linéarités optiques prononcées. À l'instar des dichalcogénures de métaux de transition (TMDC), ces matériaux possèdent une structure lamellaire, caractérisée par des couches faiblement liées qui favorisent des comportements anisotropes. Toutefois, l'intérêt pour le GaSe a décliné vers la fin du 20^e siècle, en raison de la complexité des méthodes de fabrication et de la préférence pour d'autres semi-conducteurs. Ce n'est qu'après la découverte du graphène [1] que les matériaux 2D ont regagné l'attention, notamment grâce à la possibilité de les exfolier en échantillons minces, allant jusqu'à la monocouche, ainsi que leurs propriétés électroniques ajustables en fonction du nombre de couches ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications optoélectroniques et photoniques.

2.1.1 Structure cristalline

La monocouche du GaSe est composée de deux atomes de gallium liés de façon covalente à trois atomes de sélénium de part et d'autre, formant ainsi deux tétraèdres opposés (figure 2.1a). Ces monocouches de symétrie hexagonale font partie du groupe d'espace D_{3h} avec quatre atomes dans la maille élémentaire. Elles s'empilent les unes sur les autres, maintenues par des interactions de van der Waals (vdW). La faiblesse de cette liaison par rapport aux liaisons covalentes intra-couches explique la nature lamellaire du GaSe, permettant ainsi son exfoliation, caractéristique des matériaux 2D.

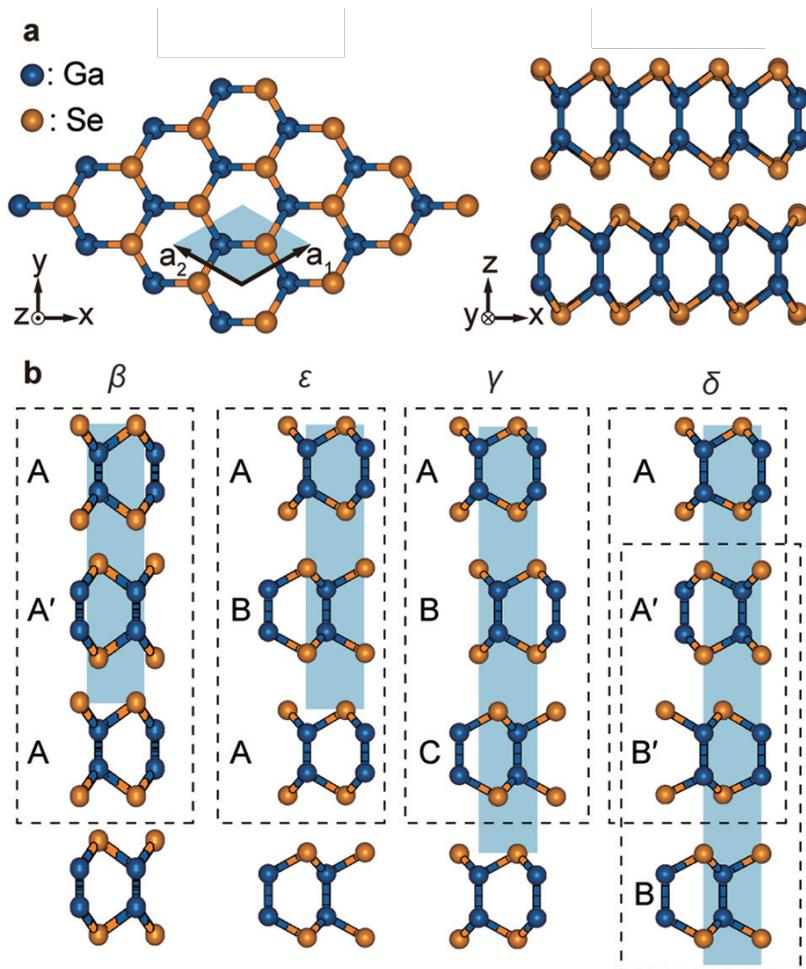


FIGURE 2.1 Structure cristalline des polytypes du GaSe. **a** Vue en plan de la monocouche hexagonale du GaSe et vue latérale de deux couches. **b** Différents empilements des polytypes du GaSe et leur séquence. B (C) représente une translation de la monocouche A (B) tandis que A' (B') correspond à l'image miroir de A (B). La maille élémentaire est indiquée en bleu. Adapté avec permission de [17] © 2020 Royal Society of Chemistry.

Par ailleurs, les faibles interactions entre couches peuvent entraîner différents ordres d'empilement ou agencements relatifs des couches, donnant lieu à des polytypes. Le GaSe peut exister sous quatre polytypes distincts : β , ϵ , γ et δ [17–19], chacun caractérisé par une périodicité propre, comme illustré à la figure 2.1b. Les mailles élémentaires de ces polytypes varient également. Les polytypes β et ϵ présentent une maille hexagonale composée de deux monocouches (2H), tandis que le type δ nécessite quatre couches (4H). Le polytype γ , quant à lui, se distingue par sa structure rhomboédrique (3R) basée sur trois couches. En conséquence, les groupes d'espace des polytypes β , ϵ , γ et δ sont respectivement D_{6h}^4 , D_{3h}^1 , C_{3v}^5 et

C_{6v}^4 . L'ordre d'empilement des monocouches joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés optiques non linéaires du matériau, par le biais de sa centrosymétrie (voir section 2.1.4). Cela explique l'intérêt prononcé de la communauté scientifique pour les polytypes ϵ et γ [2, 20, 21], alors que les polytypes β et δ , possédant une symétrie centrale¹, suscitent moins d'attention.

Enfin, *Yonezawa et al.* ont récemment identifié un nouveau polymorphe du GaSe à proximité de l'interface avec un substrat de germanium [22]. Ils ont par la suite démontré que ce polymorphe est métastable [23]. En 2021, un second groupe a observé ce même polymorphe sur plusieurs couches et sans effet du substrat [24]. Contrairement aux polytypes connus, ce polymorphe présente une monocouche caractérisée par une centrosymétrie (groupe D_{3d}), et s'empile suivant une séquence similaire au polytype γ (ordre ABC). Ce polymorphe centrosymétrique semble avoir de très bonnes propriétés électroniques, avec une mobilité électronique supérieure d'un facteur 1,6, ainsi qu'une variabilité accrue de la bande interdite (BI) en fonction de l'épaisseur [25].

Dans ce travail, tous les échantillons utilisés proviennent de cristaux de GaSe appartenant au polytype ϵ . Ce polytype, caractérisé par des paramètres de maille $a = 3,75 \text{ \AA}$ et $c = 15,95 \text{ \AA}$ [18], est le plus couramment étudié et la forme la plus stable du GaSe. À moins d'indication contraire, les propriétés discutées ici se réfèrent au GaSe de type ϵ .

2.1.2 Structure des bandes électroniques

Afin d'appréhender les mécanismes qui sous-tendent les propriétés optiques et électroniques du GaSe, il est essentiel d'examiner sa structure de bandes électroniques, car elle détermine les transitions électroniques et influence directement des phénomènes comme la photoluminescence. La bande de valence (BV) est principalement composée des orbitales $4p_z$ du sélénium, tandis que la bande de conduction (BC) provient des orbitales $4s$ du gallium [26]. En raison de la faiblesse des interactions entre les couches, la structure de bande varie peu en fonction du polytype. Les polytypes ϵ et γ ont des BI séparées par moins de 0,2 meV [27], la BI du GaSe- β , quant à elle, est supérieure d'environ 49 meV dû à la plus grande ionicité des liaisons Ga-Ga au centre de la monocouche [28–31]. Cet écart peut aider à identifier les différents polytypes.

1. Le polytype δ est centrosymétrique uniquement pour un nombre de couches pair.

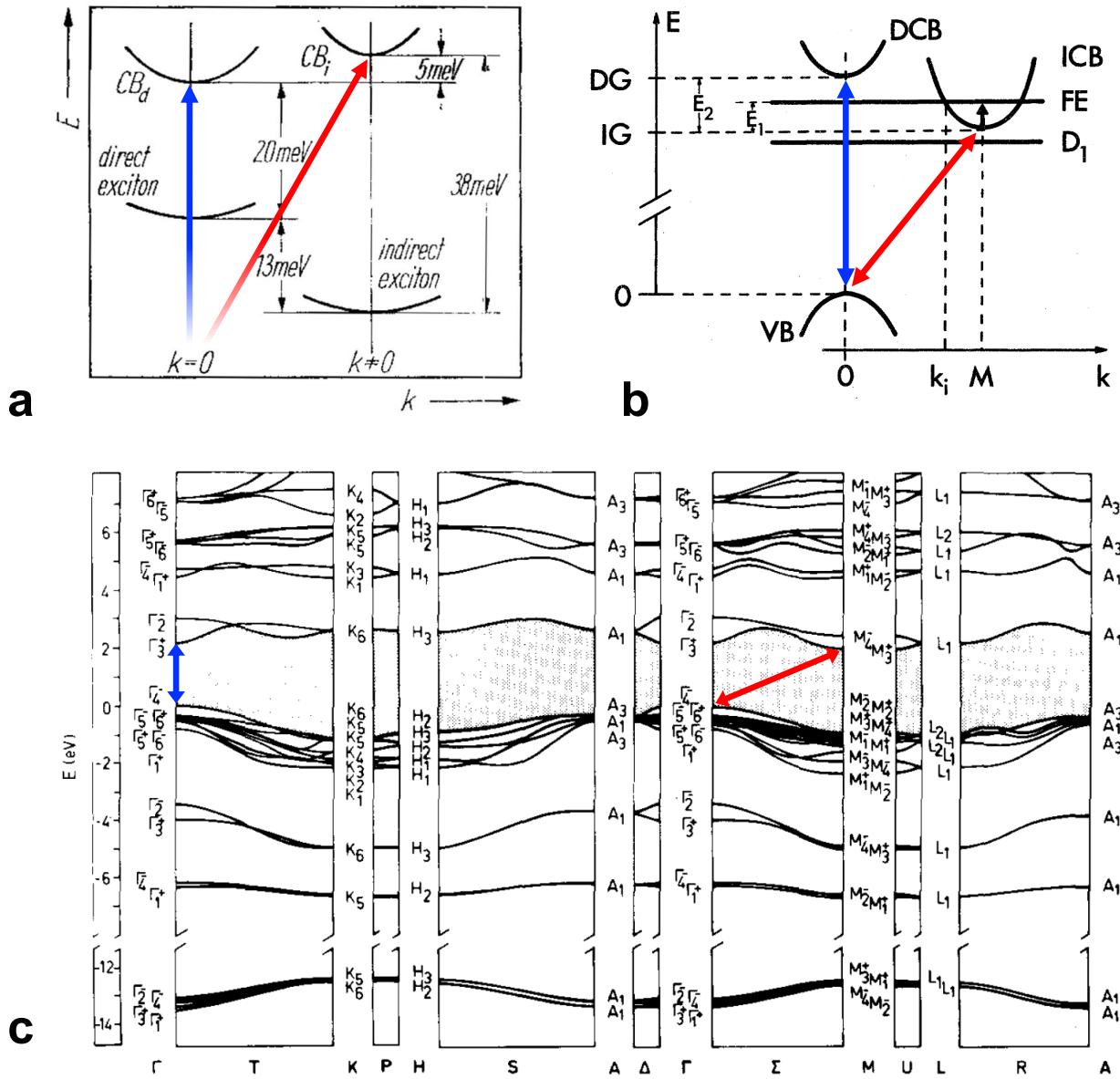


FIGURE 2.2 Structures de bandes proposées pour le GaSe épais. La BI directe est indiquée par la flèche bleue, la BI indirecte par la flèche rouge. **a** Modèle de *Kuroda et Nishina* avec le minimum direct (CB_d) de la BC et son niveau excitonique entre le minimum indirect (CB_i) et l'exciton indirect. Adapté avec permission de [32] © 1975 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **b** Modèle de *Voitchovsky et Mercier* où l'exciton direct (FE) est en résonance avec le minimum indirect de la BC en raison du faible écart $E_2 = 25$ meV entre la BI directe (DG) et indirecte (IG). D_1 indique un niveau donneur neutre sous le minimum de la BI indirecte (ICB). Adapté avec permission de [33] © 1975 American Physical Society **c** Structure de bande complète calculée par *Schlüter*. La simulation indique un minimum global de la BI en M 55 meV en-dessous du minimum local en Γ . Adapté avec permission de [30] © 1973 Elsevier B.V.

Cependant, en dépit de ces informations bien établies sur la composition des bandes et les différences entre polytypes, l’agencement des extrémités de la BV et de la BC reste incertain. Si le maximum de la BV est clairement localisé au centre de la zone de Brillouin [34], la position précise du minimum de la BC, et donc la nature exacte de la BI, a fait l’objet de nombreux débats au cours des cinquante dernières années sans pour autant qu’un consensus s’impose [29, 32, 35, 36]. Certains travaux, en étudiant la photoluminescence de l’alliage $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$, ont conclu que le GaSe possède une BI indirecte [30, 37]. En revanche, l’observation d’émission stimulée à faible puissance d’excitation a conduit d’autres chercheurs à affirmer que la BI est directe [35]. *Kuroda* et *Nishina* ont proposé un modèle hybride dans lequel le GaSe présente une BI directe, mais avec un niveau excitonique associé à la transition indirecte situé en dessous de celui de la transition directe (figure 2.2a). Cette configuration expliquerait selon eux la présence de raies fines à plus basse énergie que l’exciton direct tout en rendant compte de l’émission stimulée observée au minimum direct de la BC [32].

Une hypothèse largement répandue suggère un minimum global de la bande de conduction au point M et un minimum local au point Γ , ce qui conduit à une BI indirecte légèrement inférieure à la BI directe (figure 2.2c) [34]. Cependant, même parmi les défenseurs de cette hypothèse, un désaccord persiste quant aux valeurs précises des deux minima et leur séparation énergétique. Initialement, une BI directe de 2,12 eV à 77 K, accompagnée d’une BI indirecte située environ 55 meV en dessous, a été proposée [27, 29, 30, 37].

$$\text{Aulich et al. : } \left. \begin{array}{l} E_g^d = 2,120 \text{ eV} \\ E_g^i = 2,065 \text{ eV} \end{array} \right\} \implies \Delta E_g^{d-i} = 55 \text{ meV}$$

Toutefois, cette interprétation a été contestée par *Voitchovsky* et *Mercier*, qui ont estimé la différence à seulement 25 meV [38], afin d’expliquer des effets de résonance entre l’exciton direct et la BI indirecte (figure 2.2b). Plusieurs autres études ont par la suite corroboré la présence d’un mécanisme de résonance indiquant une proximité des deux BI de l’ordre de 20 à 30 meV [33, 39–41]. Par exemple, *Capozzi* a déduit les énergies des BI par observation de la PL du GaSe de 77 K à température ambiante [40].

$$\text{Capozzi : } \left. \begin{array}{l} E_g^d = 2,118 \text{ eV} \\ E_g^i = 2,093 \text{ eV} \end{array} \right\} \implies \Delta E_g^{d-i} = 25 \text{ meV}$$

En contraste avec ces différents modèles de BI indirecte, de nombreuses publications continuent d’affirmer que le GaSe est un semi-conducteur à BI directe au point Γ , annonçant des énergies E_g^d entre 1,99 eV et 2,20 eV [44]. Cette hypothèse est particulièrement répandue dans

les simulations numériques réalisées sur le GaSe. La figure 2.3 présente deux résultats récents de simulations numériques qui se contredisent. Ces résultats ne sont qu'un exemple parmi de nombreux articles existants, où des conclusions opposées sont fréquemment rapportées. Cette divergence met en évidence la complexité de ce matériau, les résultats variant selon les méthodes de simulation employées et les conditions expérimentales des observations. À ce jour, aucun consensus ne s'est imposé dans la communauté scientifique, laissant planer un doute sur l'interprétation de diverses observations relatives aux propriétés optiques du GaSe, notamment sa PL. Ce travail vise à apporter de nouvelles informations grâce à l'observation de la luminescence du matériau sur sa surface et sa tranche. L'observation des propriétés optiques sur la tranche du GaSe est en effet un outil précieux dans la compréhension de la structure de bandes, sous-exploité dans la littérature scientifique.

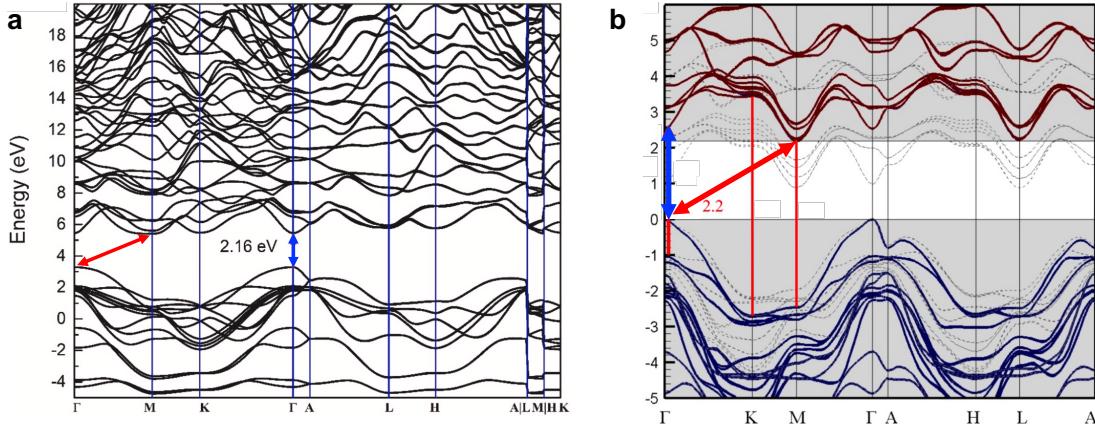


FIGURE 2.3 Structures de bandes obtenues par simulations numériques pour le GaSe épais. La BI directe est indiquée par la flèche bleue, la BI indirecte par la flèche rouge. **a** La simulation montre une transition directe de 2,16 eV, inférieure à la transition indirecte en M. Adapté avec permission de [44] © 2022 Elsevier B.V. **b** La BI indirecte en M est estimée à $E_g^i = 2,2$ eV alors que la BI directe est évaluée à 2,5 eV. Adapté avec permission de [26] © 2024 Creative Commons Licence 4.0.

Monocouche

La réduction de l'épaisseur du GaSe jusqu'à la monocouche entraîne des modifications significatives de sa structure électronique. La diminution de l'écrantage du champ électrique et l'affaiblissement des interactions inter-couches conduisent à un confinement quantique prononcé des porteurs de charge. Ce phénomène, d'abord observé dans l'InSe (un matériau similaire au GaSe avec un confinement plus intense), se manifeste expérimentalement par plusieurs signatures lorsque l'épaisseur devient inférieure à 10 nm : un décalage vers le bleu de 200 meV du pic de PL, un élargissement de la raie excitonique, et une chute de l'intensité

émise (figure 2.4a). Ces observations ont conduit les auteurs à suggérer une transition de la BI de directe à indirecte en raison du déplacement du maximum global de la BV en direction des points M et K de la zone de Brillouin [45].

Dans le cas du GaSe, les premières prédictions théoriques de cette transition ont été publiées par *Rybkovskiy et al.* dès 2011. Leurs calculs, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec correction GW, prédisent une BI de 3,65 eV pour la monocouche de GaSe, soit une augmentation significative de 1,55 eV par rapport au cristal épais [46]. Leurs mesures d'absorption sur des nanoparticules ont révélé un pic correspondant à cette énergie, corroborant ainsi leurs prédictions. Par la suite, plusieurs groupes de recherche ont confirmé qualitativement ces conclusions, bien que les valeurs exactes de l'augmentation de la BI varient selon les méthodes de calcul employées, s'échelonnant de 0,82 eV à 1,99 eV [26, 36, 42–44].

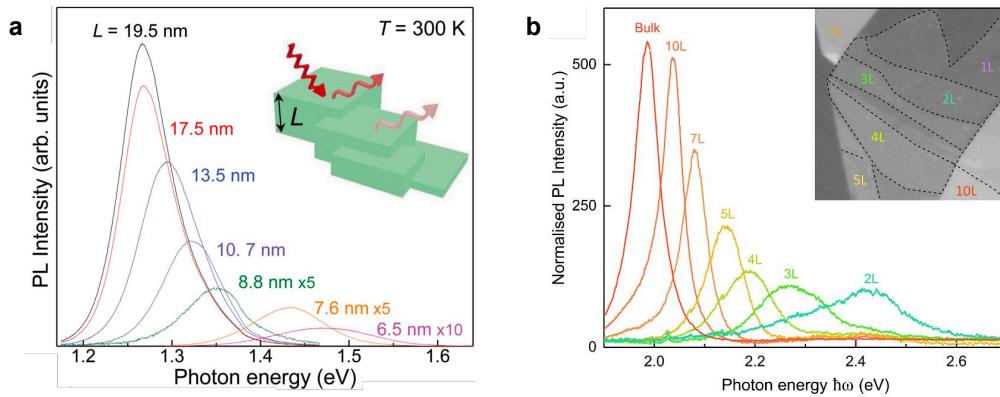


FIGURE 2.4 Photoluminescence du InSe et du GaSe en fonction du nombre de couches. La transition de la BI directe à indirecte se produit de manière presque identique pour les deux matériaux. **a** InSe. Adapté avec permission de [45] © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **b** GaSe. Adapté avec permission de [47] © 2018 IOP Publishing Ltd.

Les simulations révèlent par ailleurs une modification remarquable de la structure de bandes de la monocouche de GaSe. La BV adopte une forme de sombrero inversé au centre de la zone de Brillouin (figure 2.5a), tandis que le minimum local (global selon l'hypothèse d'une BI directe) de la bande de conduction demeure au point Γ [43, 44, 48–50]. À mesure que l'épaisseur du matériau diminue, la profondeur du minimum local en Γ s'accentue et l'écart avec les maxima situés entre les points Γ et M ou K augmente (figure 2.5b). La transition entre une BI directe et indirecte se produit autour d'une épaisseur de 7 couches. Cette nouvelle configuration dite quasi-directe offre une densité d'états plus élevée en raison de la faible dispersion des bandes près de leurs extrema.

La vérification expérimentale de ces simulations s'est heurtée à un obstacle majeur : l'oxydation rapide des échantillons minces de GaSe (voir section 3.1.3). Bien que plusieurs groupes

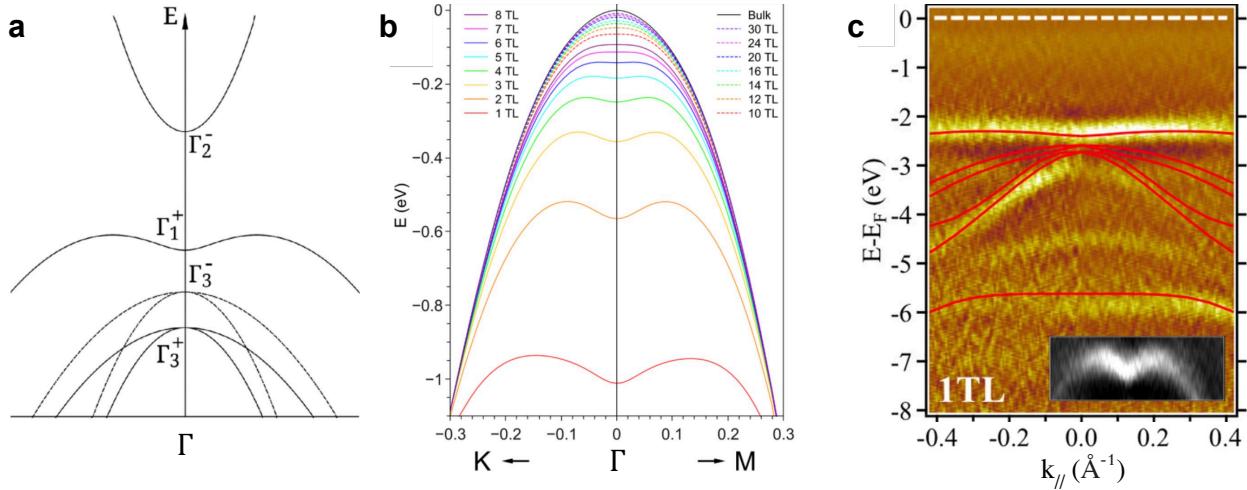


FIGURE 2.5 Structure de bandes de la monocouche du GaSe. **a** Schéma des bandes au centre de la zone de Brillouin. Les symétries indiquées correspondent au polytype ϵ de groupe d'espace D_{3h}^1 . **b** Simulation de la BV selon l'épaisseur du GaSe. Le point critique de la transition se situe à 7 couches. **a** et **b** adaptés avec permission de [49] © 2014 American Physical Society. **c** Mesure ARPES de la monocouche du GaSe. Le niveau de Fermi est indiqué en traits blancs. La forme en sombrero inversé est clairement reconnaissable pour la bande supérieure. Adapté avec permission de [51] © 2017 American Physical Society.

aient tenté sans succès d'observer la PL de la monocouche, l'augmentation de la BI a pu être confirmée pour des échantillons allant jusqu'à 10 et 6 couches [52, 53]. En utilisant l'encapsulation par nitrure de bore hexagonal (h-BN), la PL a même pu être observée jusqu'à la bicouche. Comme l'illustre la figure 2.4, les spectres obtenus reprennent les mêmes signatures que celles observées pour le InSe : un décalage vers le bleu du maximum d'intensité accompagné d'une diminution de l'intensité et d'un élargissement spectral [47]. En parallèle, *Ben Aziza et al.* ont réussi à caractériser des échantillons de une à trois couches grâce à la microscopie à effet tunnel (STM), confirmant une BI à 3,5 eV pour la monocouche [51]. Ils ont également observé, par spectroscopie photoélectronique résolue en angle (ARPES), une forme de sombrero inversé pour la monocouche (figure 2.5c).

L'évolution de la BI du GaSe, passant d'une nature directe à indirecte, contraste fortement avec le comportement des TMDC. En effet, les TMDC évoluent vers une BI directe en monocouche, entraînant une augmentation significative de l'intensité émise et une légère réduction de la longueur d'onde [54–56]. La capacité d'ajuster la BI, d'augmenter le confinement quantique et, par conséquent, d'accroître la densité d'états, est propre au GaSe et à certains autres PTMC. Ces atouts font du GaSe un candidat de choix pour la conception de dispositifs avancés tels que des transistors à effet de champ et des photodéTECTEURS spécifiquement destinés

à la détection de photons UV, ouvrant ainsi la voie à des applications innovantes dans le domaine de l'optoélectronique.

2.1.3 Règles de sélection optiques

Les transitions dipolaires entre les bandes électroniques d'un matériau sous l'effet de la lumière obéissent aux règles de sélection, qui reposent sur les principes de conservation de l'énergie, du moment angulaire total et des symétries des états électroniques impliqués. Dans les semi-conducteurs, ces règles déterminent quelles transitions entre la BV et la BC sont optiquement permises ou interdites.

Dans le cas du GaSe, les règles de sélection ont été calculées dans un premier temps par la méthode des pseudo-potentiels empiriques pour le polytype β , appartenant au groupe d'espace D_{6h}^4 [34]. Cette symétrie simplifie les calculs et a permis d'obtenir rapidement des résultats pertinents pour les autres polytypes également. La structure des bandes électroniques ainsi obtenue est illustrée à la figure 2.2c en indiquant la symétrie de chaque bande : la BV présente une symétrie Γ_4^- , tandis que la BC est associée à la représentation irréductible Γ_3^+ . En raison des parités opposées de ces deux bandes pour une réflexion par rapport au plan ab , les transitions optiques ne sont permises que pour une lumière incidente (ou émise) polarisée parallèlement à l'axe c ($\mathbf{E} \parallel c$), qui est l'axe hors-plan du cristal (axe z sur la figure 2.1). En revanche, pour une lumière polarisée perpendiculairement à cet axe ($\mathbf{E} \perp c$), les transitions entre le maximum de la BV et le minimum direct de la BC sont interdites. Cette dépendance des règles de sélection selon la polarisation de la lumière met en évidence l'anisotropie marquée du GaSe.

Lorsque le couplage spin-orbite (SOC) est pris en compte, il est nécessaire d'introduire le groupe d'espace double $\overline{D}_{6h}^4 = D_{6h}^4 \times D^{(\frac{1}{2})}$ en utilisant les spineurs de Pauli. Dans cette configuration, les représentations irréductibles Γ_4^- et Γ_3^+ se transforment respectivement en Γ_8^- et Γ_8^+ [27, 30]. Ce couplage permet de lever partiellement l'interdiction de transition pour la polarisation $\mathbf{E} \perp c$, bien que la probabilité de ces transitions reste beaucoup plus faible (environ deux ordres de grandeur inférieurs [27, 39]). Ces calculs théoriques ont permis de clarifier les observations antérieures de la dépendance des règles de sélection à la polarisation de la lumière [29, 37, 57].

Concernant les transitions indirectes entre les points M et Γ , elles impliquent principalement le minimum direct de la BC en Γ comme état intermédiaire (les phonons impliqués doivent être entièrement symétriques en M). Par conséquent, ces transitions suivent les mêmes règles de sélection que les transitions directes quelle que soit la nature exacte de la BI [39].

Enfin, en raison de la faiblesse des interactions vdW entre les couches du GaSe, les règles de sélection sont principalement dictées par la monocouche. En effet, il a été démontré que les règles sont similaires pour la monocouche de symétrie D_{3h} ainsi que les polytypes β , γ et ϵ [27]. Plus récemment, *Antonius et al.* ont confirmé cette continuité à l'aide de calculs avancés utilisant le formalisme GW et l'équation de Bethe-Salpeter [58,59], corroborant l'uniformité des règles de sélection optiques entre la monocouche et les trois principaux polytypes du GaSe [43].

2.1.4 Propriétés optiques non linéaires

Le GaSe est particulièrement prisé pour ses performances exceptionnelles en optique non linéaire, se positionnant comme l'un des meilleurs matériaux pour les applications dans l'infrarouge, grâce à sa grande transparence. En effet, son coefficient d'absorption reste inférieur à 1 cm^{-1} pour des longueurs d'onde allant de $0,65 \mu\text{m}$ à $18 \mu\text{m}$ [60], permettant ainsi la conversion de fréquence optique dans l'infrarouge proche et moyen [61]. De plus, la forte anisotropie cristalline du GaSe entraîne une biréfringence négative notable ($\Delta n = 0,28$ à 1060 nm [62]) ce qui facilite la correspondance de phase. Associée à un seuil de dommage laser relativement élevé, ces propriétés conduisent à des phénomènes non linéaires intenses, tels que l'absorption à deux photons, la génération de seconde harmonique (SHG), l'émission stimulée ou encore la génération de fréquences THz. En particulier, le coefficient non linéaire d_{22} du GaSe, avoisinant les 72 pmV^{-1} , est remarquablement élevé en comparaison avec d'autres matériaux 2D et suscite beaucoup d'intérêt [62].

Contrairement aux TMDC où la SHG n'est active que dans les monocouches ou lorsque le nombre de couches est impair en raison de la brisure de symétrie centrale, le GaSe présente cette propriété non linéaire indépendamment du nombre de couches. La SHG a été observée en fonction de l'épaisseur jusqu'à la bicouche par *Jie et al.* (figure 2.6a), confirmant l'absence de symétrie centrale dans le GaSe [63]. Ainsi, l'étude des harmoniques permet de sonder la symétrie du matériau et d'identifier le polytype correspondant.

Par la suite, les travaux de *Zhou et al.* ont mis en évidence la remarquable efficacité de la SHG dans la monocouche de GaSe. Pour une excitation à 1600 nm , l'intensité de la SHG surpasse celle du MoS_2 d'un à deux ordres de grandeur (figure 2.6b). La monocouche de GaSe possède un coefficient non linéaire de second ordre supérieur à celui de tous les autres matériaux 2D connus, à l'exception du InSe [64].

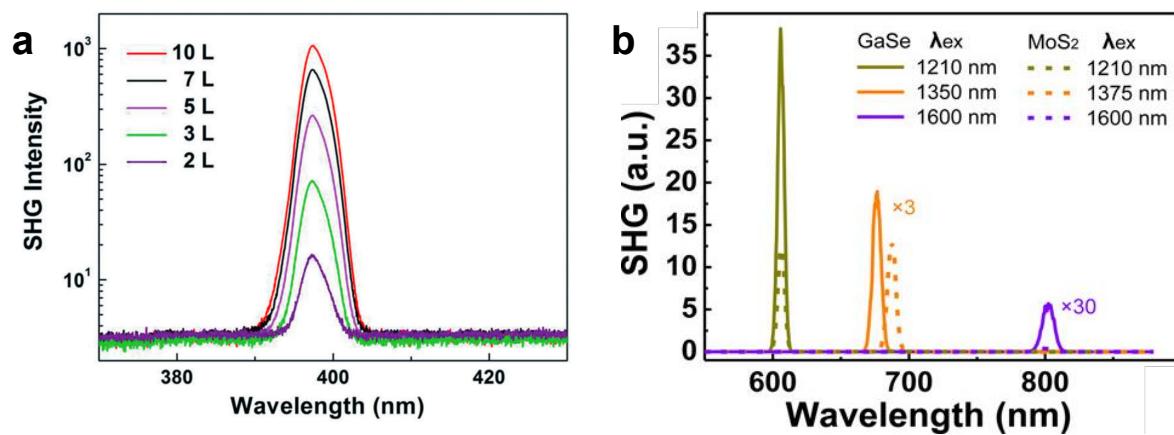


FIGURE 2.6 Génération de seconde harmonique dans le GaSe et MoS₂ en fonction du nombre de couches. **a** SHG du GaSe jusqu'à deux couches. Le phénomène est actif même pour un nombre de couches pair indiquant le manque de symétrie centrale du GaSe de polytype ϵ . Adapté avec permission de [63] © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **b** SHG de la monocouche de GaSe (lignes pleines) et de MoS₂ (lignes pointillées) pour différentes longueurs d'onde. L'intensité du signal non linéaire augmente lorsque l'énergie d'excitation se rapproche de la BI. Adapté avec permission de [64] © 2015 American Chemical Society.

CHAPITRE 3 PRÉPARATION D'ÉCHANTILLONS ET MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Divers échantillons ont servi à étudier la photoluminescence (PL) du GaSe sous différentes excitations et polarisations. Plusieurs montages optiques ont également été nécessaires pour obtenir les spectres de PL ainsi que les histogrammes de décroissance permettant de déterminer les temps de vie des états excités. Ce chapitre commence par exposer la préparation des échantillons de GaSe ainsi que les moyens de protection et de caractérisation de ces derniers. Ensuite, les montages optiques pour la PL et la mesure des temps de vie sont détaillés. Enfin, le traitement des données de chacune de ces techniques de mesure est abordé.

3.1 Préparation des échantillons

Cette section présente les méthodes appliquées afin d'obtenir des échantillons minces de GaSe. L'objectif étant d'obtenir des échantillons de grande qualité et aux dimensions optimales. Ceci signifie d'une part, une surface plane (composée de la même couche sur la plus grande surface possible), exempte de contamination ou de tout autre matériau. D'autre part, l'épaisseur doit se trouver entre 50 nm et 1 μm tout en ayant une surface aussi grande que possible afin de limiter l'impact des bords et faciliter la recherche d'une zone immaculée, au minimum 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. La détermination précise des dimensions des échantillons minces est abordée, notamment par le biais de techniques de microscopie optique et de microscopie à force atomique (AFM). Étant donné la sensibilité du GaSe à l'oxydation, des mesures de protection sont indispensables pour préserver l'intégrité des échantillons lors des mesures expérimentales. Les méthodes de protection contre l'oxydation mises en œuvre sont décrites en détail.

3.1.1 Exfoliation mécanique

Le cristal utilisé ici est le même que celui employé par Alaric Bergeron et Clément Gradziel pour leurs recherches sur les phonons-polaritons [13, 65, 66]. Il a été produit par Brebner en 1975 à l'Université de Montréal [67]. Il s'agit d'un cristal produit par croissance Bridgman donnant le polytype ϵ du GaSe. C'est à partir de ce bloc que plusieurs échantillons épais, minces et sur la tranche ont pu être obtenus comme décrit ci-dessous.

Le séléniure de gallium (GaSe) est un solide de structure lamellaire. Chaque couche qui le constitue contient des atomes de gallium et de sélénium fortement liés par des liaisons covalentes Se-Ga-Ga-Se. Ces couches sont maintenues ensemble par les forces de vdW, très faibles en comparaison avec les liaisons covalentes. Dans le cas du polytype ϵ , les couches s'empilent dans une séquence ABA, formant une structure hexagonale. Plus communément rassemblés sous le terme de matériau 2D, des échantillons minces de ces matériaux sont facilement préparés par la méthode d'exfoliation mécanique. En effet, en séparant les couches les unes des autres, on peut obtenir des morceaux de quelques couches seulement et exempts de tout défaut ou produit d'oxydation. Le procédé suivi pour obtenir des échantillons minces est décrit étape par étape ci-dessous (figure 3.1).

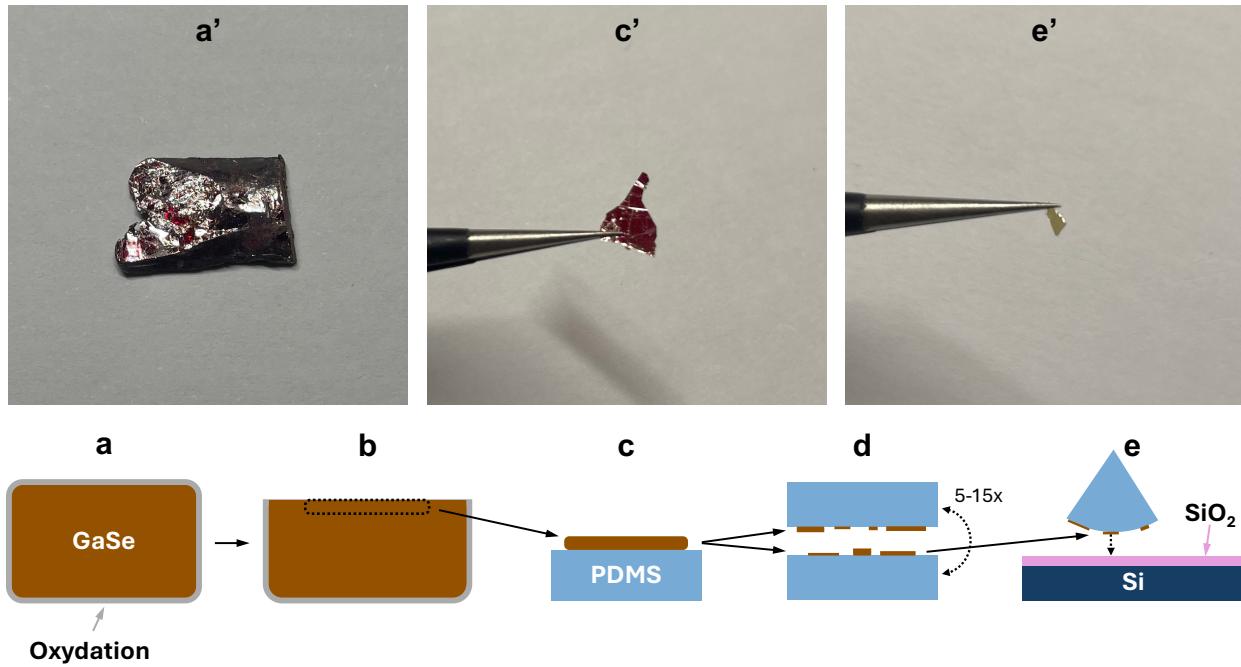


FIGURE 3.1 Processus d'exfoliation mécanique menant à des échantillons minces. En haut, images des résultats entre chaque étape, en bas schéma des différentes phases. Le GaSe pur est illustré en brun, la surface potentiellement oxydée est en gris, le PDMS est représenté en bleu clair, le silicium (Si) en bleu foncé et la couche de dioxyde de silicium (SiO₂) en rose. **a** et **a'** Cristal initial de GaSe polytype ϵ obtenu par croissance Bridgman. **b** Enlèvement de la surface supérieure oxydée. **c** Fragment extrait à l'aide d'une lame de rasoir avec surfaces non oxydées déposé sur un morceau de PDMS. **c'** Exemple d'un fragment tout juste extrait du cristal **d** Réduction de l'épaisseur des échantillons par 5 à 15 itérations d'arrachement rapide entre deux bouts de PDMS. **e'** Échantillon obtenu après quatre arrachements rapides à partir du fragment **c'**. **e** Dépot d'un échantillon mince par déroulement lent d'une portion circulaire de PDMS sur le substrat de SiO₂/Si.

Premièrement, la surface du cristal est enlevée à l'aide d'une lame de rasoir (figure 3.1b). Ainsi, la couche en contact direct avec l'air et les couches affectées par l'oxydation sont mises de côté. Après avoir fait la même chose pour la deuxième surface du cristal, on s'assure que le fragment restant est exempt d'oxydation (figure 3.1c/c'). L'échantillon constitué désormais de plusieurs centaines de couches est déposé sur le matériau adhésif avec des pinces fines. Le matériau tout comme les pinces étant préalablement nettoyés avec de l'acétone et de l'isopropanol afin d'éviter toute contamination du GaSe.

Le matériau adhésif utilisé pour l'exfoliation est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Grâce à sa viscosité variable selon la vitesse d'arrachement, il permet à la fois de séparer les couches de GaSe et d'ensuite les déposer sur le substrat de SiO_2/Si [68, 69]. Lors de retraits rapides, le PDMS se comporte comme un matériau élastique, ce qui permet de briser les liaisons entre couches et réduire l'épaisseur de l'échantillon. Tandis qu'il devient visqueux lors d'enlèvements lents, donnant lieu à un transfert du GaSe sur le substrat.

Dans un deuxième temps, on réduit le nombre de couches de GaSe en appliquant des arrachements rapides avec un deuxième morceau d'adhésif. Selon l'épaisseur du fragment initial et les dimensions finales désirées (surface minimale de $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$), entre 5 et 15 itérations sont requises (figure 3.1d). Les échantillons obtenus sont constitués d'une à quelques centaines de couches, ce qui correspond à des épaisseurs allant du nanomètre au micromètre.

Enfin, lorsque les fragments produits sont assez minces et ont une surface plane sans poussière, une portion de PDMS circulaire est utilisée pour les transférer sur le substrat de SiO_2/Si . La forme circulaire du PDMS permet de dérouler le fragment lentement et ainsi augmenter la probabilité d'un transfert de l'adhésif visqueux au substrat (figure 3.1e) . La sélection d'un échantillon spécifique étant impossible, les fragments adjacents sont transférés par la même occasion. Ceci permet par ailleurs d'obtenir parfois plusieurs échantillons à étudier sur un même morceau de substrat.

Pour obtenir des échantillons épais (au-delà du millimètre d'épaisseur), par exemple pour étudier la PL sur la tranche, seule la première étape est nécessaire, c'est-à-dire enlever les couches superficielles du cristal pour éviter l'étude de produits d'oxydation. Quelques arrachements supplémentaires peuvent être effectués pour obtenir une surface plus plane. Pour préparer la tranche du cristal, la coupe est réalisée à l'aide d'une lame de rasoir. En raison de la nature des liaisons vdW, il est impossible d'obtenir une tranche plane par exfoliation (figure 3.2).

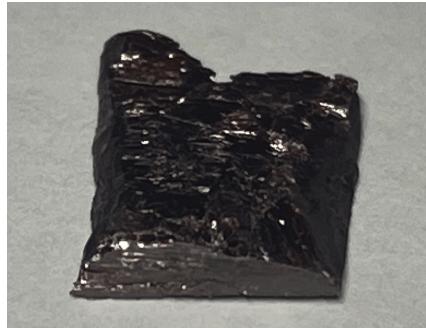


FIGURE 3.2 Tranche d'un échantillon épais. La rugosité de la tranche due à la composition en couche du GaSe et l'impossibilité de trancher le matériau de façon nette est clairement visible.

3.1.2 Caractérisation des échantillons

Le choix du SiO_2/Si comme substrat n'est pas anodin. En raison de la différence d'indice de réfraction entre le dioxyde de silicium et le silicium, la couche de SiO_2 influence le chemin optique de la lumière qui la traverse, affectant ainsi les interférences optiques de la lumière réfléchie. Ce phénomène est à la base de la microscopie de contraste optique, qui permet d'estimer l'épaisseur d'un échantillon en comparant l'intensité lumineuse réfléchie par l'échantillon à celle réfléchie par le substrat pour une longueur d'onde donnée [70–72]. Pour la plupart des matériaux 2D, un choix optimal de l'épaisseur de SiO_2 permet même de distinguer des monocouches du substrat SiO_2/Si [73, 74].

Cet effet se manifeste également lors des mesures de photoluminescence ou de spectroscopie Raman. En effet, la lumière émise par le GaSe dans ces expériences est aussi impactée par la couche de SiO_2 . *Quan et al.* ont montré en 2020 qu'un substrat composé d'alternances de couches de silicium et de dioxyde de silicium pouvait même multiplier par quatre la PL d'un échantillon de 120 couches de GaSe [75]. Leur étude révèle également que, pour améliorer la PL sans avoir recours à des structures aussi complexes, les substrats avec des couches de 100 nm ou de 300 nm de SiO_2 se démarquent nettement.

Dans le cadre de ce travail, un substrat avec une couche de 100 nm de dioxyde de silicium a été utilisé pour toutes les mesures effectuées sur des échantillons minces. Bien qu'un substrat de 300 nm offre un meilleur contraste pour les monocouches, cette épaisseur n'est pas nécessaire pour des échantillons de quelques dizaines de couches, comme ceux étudiés ici (figure 3.3). Pour les échantillons épais, aucun substrat n'a été utilisé car leur épaisseur dépasse largement la profondeur de pénétration de la lumière dans le GaSe. Les échantillons épais sont déposés directement sur un socle en métal dans le cryostat et maintenus en place à l'aide de graisse à vide.

Les dimensions latérales des échantillons ont été mesurées par la méthode de microscopie optique. Un gabarit de 100 microns a servi à calibrer l'échelle des différents objectifs. Une fois calibré, le microscope permet d'estimer les distances de façon approximative avec une erreur de $\pm 1 \mu\text{m}$. Cette précision est suffisante pour les études de luminescence menées dans ce travail, étant donné que les dimensions latérales ont peu d'impact sur les résultats (on étudie toujours l'émission du matériau proche du centre des échantillons). Par ailleurs, le microscope permet également de sélectionner les échantillons propices aux mesures selon leur surface et dimensions latérales. Une série d'images est alors prise afin de retrouver les échantillons une fois mis dans le cryostat ou lors de mesures ultérieures (figure 3.3a).

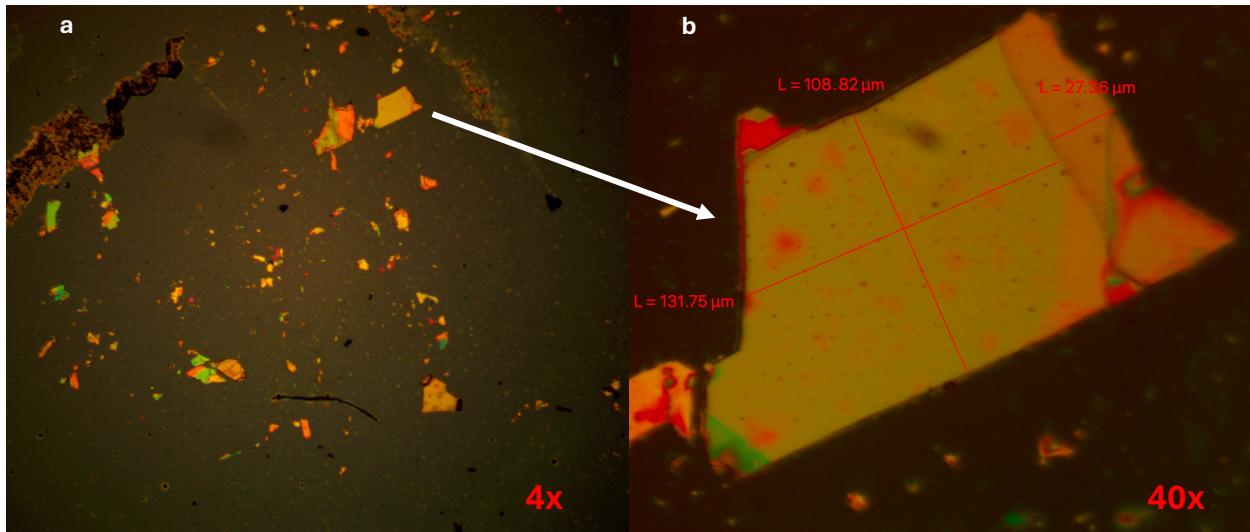


FIGURE 3.3 Microscopie optique du résultat d'exfoliation mécanique du GaSe sur un substrat SiO_2/Si . Le contraste offert par la couche de SiO_2 de 100 nm permet de distinguer clairement le GaSe du substrat. Les couleurs correspondent à différentes épaisseurs. **a** Vue globale des échantillons exfoliés avec objectif grossissant 4x. Plusieurs signes de contamination sont présents (liquides non évaporés, poussière, fils). **b** Échantillon sélectionné et ses dimensions évaluées avec un objectif 40x.

L'épaisseur, quant à elle, a été déterminée par la méthode de microscopie à force atomique (AFM), développée en 1986 par *Binnig, Quate et Gerber* [76]. En mode contact intermittent, l'AFM utilise une pointe fixée à l'extrémité d'un levier oscillant à sa fréquence de résonance pour cartographier la topographie de la surface du matériau tout en minimisant le contact entre ceux-ci afin de préserver l'intégrité de l'échantillon [77, 78]. En détectant les variations de hauteur avec une précision nanométrique, cette méthode permet de mesurer l'épaisseur des couches de manière extrêmement précise. Grâce à sa résolution verticale élevée, l'AFM est particulièrement adaptée pour caractériser les matériaux 2D et les films minces [79].

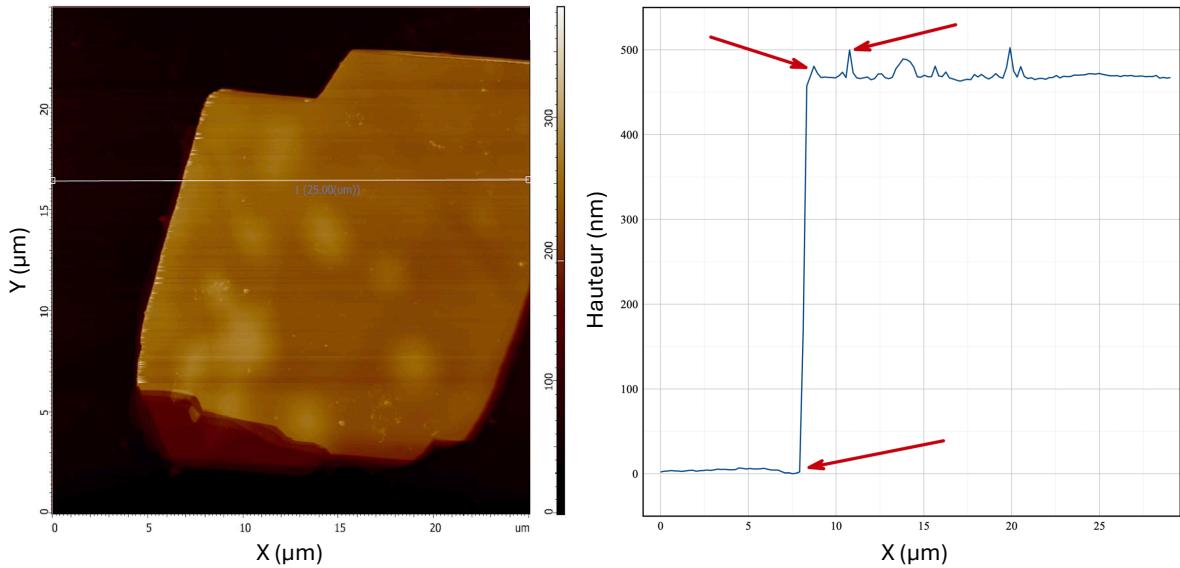


FIGURE 3.4 Caractérisation de l'épaisseur par AFM. **Gauche** : image AFM d'un échantillon de GaSe, la ligne indique la coupe transversale de la surface sélectionnée pour déterminer l'épaisseur. Les artefacts et les produits d'oxydation sont symbolisés par les traits blancs au bord de l'échantillon et les tâches claires sur la surface respectivement. **Droite** : hauteur du substrat et de l'échantillon selon le profil de ligne. Les artefacts au bord de l'échantillon dus à la géométrie de la pointe et l'interaction de la pointe oscillante avec le matériau sont indiqués par les flèches rouges.

Pour chaque échantillon, une cartographie complète des bords a été réalisée afin de garantir la planéité de la surface (figure 3.4 gauche). Une fois l'uniformité de la hauteur vérifiée, un profil de ligne perpendiculaire au bord de l'échantillon a été sélectionné le plus près possible du point d'excitation des mesures antérieures. L'épaisseur de l'échantillon est alors déterminée par la différence des hauteurs moyennes du substrat et de la surface du GaSe, soit $d = \langle d_{surface} \rangle - \langle d_{substrat} \rangle$. L'erreur sur l'épaisseur est donnée par la somme des écarts types : $\sigma = \sigma_{substrat} + \sigma_{surface}$. Malgré la finesse de la pointe AFM, sa géométrie et l'interaction dynamique de son mouvement avec le matériau causent des artefacts lors du saut entre le substrat et le bord de l'échantillon (figure 3.4 droite). Ces artefacts ne sont pas pris en compte pour l'estimation de la hauteur.

Enfin, pour réduire le nombre de mesures AFM et minimiser le temps écoulé entre l'exfoliation et la protection des échantillons, l'épaisseur est mesurée après les expériences de PL ou de temps de vie. Par conséquent, certains produits d'oxydation peuvent apparaître sur la surface du matériau. Sur la figure 3.4 gauche, les zones claires indiquent des dépôts sur le GaSe.

3.1.3 Protection des échantillons

La protection contre l'oxydation des matériaux 2D est essentielle pour préserver leurs propriétés optiques et électroniques. Parmi ces matériaux, le GaSe est particulièrement sensible à l'oxydation lorsqu'il est exposé à l'air ambiant. Dès l'exfoliation, des produits d'oxydation peuvent se former sur la couche supérieure des échantillons minces [80,81]. En ce qui concerne la PL, l'oxydation entraîne une diminution de l'intensité et du rapport signal sur bruit [52,53].

L'oxydation du GaSe est favorisée par la présence simultanée d'humidité, d'oxygène et par l'exposition à la lumière d'énergie supérieure à la bande interdite [82–84]. Pour éviter cela, l'échantillon peut être placé dans un environnement exempt d'oxygène et d'humidité. Une autre approche consiste à encapsuler les échantillons avec un matériau protecteur tel que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou le h-BN [47, 85, 86]. Dans cette méthode, le GaSe est inséré entre le substrat et le matériau protecteur pour empêcher les réactions avec l'oxygène et l'humidité. *Aurora et al.* ont également présenté une technique d'encapsulation complète du GaSe avec du h-BN s'avérant plus efficace grâce à l'élimination de l'interface $\text{GaSe} \leftrightarrow \text{SiO}_2$ [87]. Enfin, une solution alternative est la passivation du GaSe par plasma d'hydrogène. En bombardant la surface des échantillons par un flux d'hydrogène, les atomes les plus réactifs de la surface sont rendus inertes selon la réaction : $2H + Se \longrightarrow H_2Se$ [88].

Tous les échantillons minces étudiés dans ce travail ont été mis sous vide dans un cryostat à une pression de $\sim 10^{-6}$ mbar, diminuant la quantité d'oxygène et l'humidité à la surface du GaSe. L'avantage de cette solution est sa facilité de mise en place. Le processus d'exfoliation pouvant aboutir à plusieurs fragments intéressants sur un même morceau de silicium, l'encapsulation ou la passivation systématique de chaque fragment serait inutilement fastidieux. En outre, cette méthode évite toute altération des propriétés intrinsèques du GaSe ce qui est crucial pour une étude fondamentale du matériau.

3.2 Mesures de photoluminescence

Les mesures de photoluminescence dans cette étude ont été réalisées à l'aide d'un système de spectroscopie modulaire. Cette section décrit le dispositif optique de PL en réflexion ainsi que les modifications apportées pour observer la PL avec une excitation perpendiculaire à la détection. Ensuite, le processus de calibration du système de PL est discuté avant de détailler le traitement des données pour obtenir les spectres finaux.

3.2.1 Montage optique en réflexion

Un schéma simplifié du montage de PL est illustré à la figure 3.5. Les lignes verte, bleue et orange correspondent respectivement au faisceau laser, à l'éclairage/l'image des échantillons et à la PL du GaSe. Les rectangles en pointillés désignent les éléments sur des montures à bascule, un miroir semi-réfléchissant pour l'éclairage de l'échantillon et un miroir pour la caméra couleur.

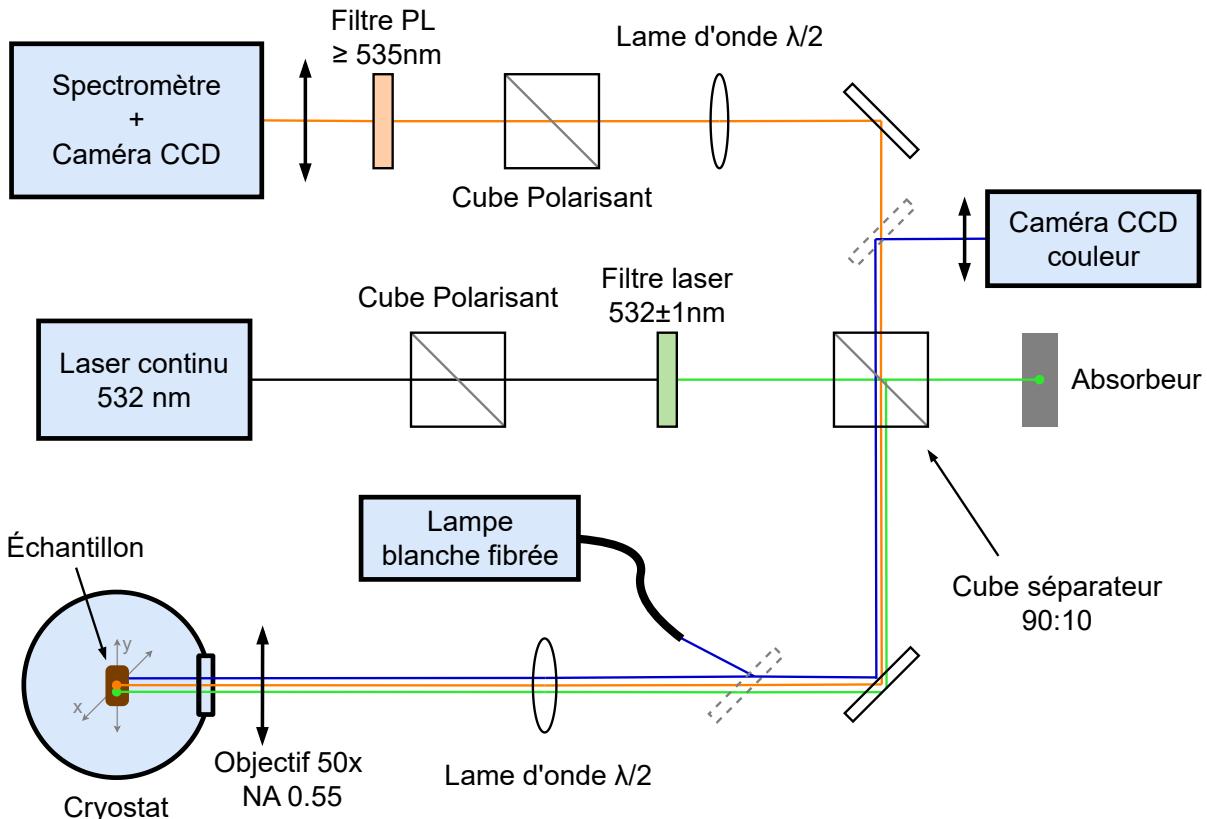


FIGURE 3.5 Schéma du montage optique de PL. La ligne verte indique le faisceau d'excitation, la bleue représente la lumière blanche et l'image de l'échantillon. Le signal de PL suit la ligne orange.

Excitation

Toutes les mesures de PL ont été réalisées en utilisant un laser Nd-YAG monomode doublé en fréquence pour émettre à 532 nm avec une largeur spectrale de 1 MHz comme source d'excitation. Pour filtrer les imperfections du spectre laser, un filtre passe-bande avec densité optique 3,5 à ± 1 nm et 6 à ± 5 nm est ajouté. Le degré de polarisation de l'excitation est assuré par un cube polarisant avec un rapport d'extinction de 100 000 : 1. Le faisceau laser est ensuite dirigé vers l'échantillon à l'aide d'un cube séparateur non polarisant avec une réflexion de 10 % et une transmission de 90 %. Ce rapport de séparation permet de maximiser l'intensité de la luminescence détectée au spectromètre, mais limite fortement la puissance maximale d'excitation (90 % de la puissance laser est transmise directement vers un absorbeur, voir figure 3.5).

Afin d'étudier l'impact de la polarisation d'excitation, une lame demi-onde montée sur un support rotatif motorisé est placée après le cube séparateur. De cette façon, la luminescence émise par l'échantillon traverse la même lame de retard, retrouvant ainsi le même référentiel de polarisation que le laser. La PL se trouvant autour de 600 nm, il est crucial d'utiliser une lame d'onde achromatique d'ordre zéro.

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscope 50x avec une ouverture numérique (NA) de 0,55 et une transmission de $\geq 80\%$ entre 400 nm et 800 nm. Cette NA théorique n'est atteinte que lorsque la pupille d'entrée de l'objectif, d'un diamètre de 5 mm, est entièrement illuminée par le laser. Le faisceau laser ayant un diamètre de $2,7\text{ mm}^1$, la pupille n'est que partiellement illuminée. Par conséquent, l'NA effective d'excitation est de 0,34.

L'échantillon est maintenu sous vide et peut être refroidi jusqu'à 77 K en ajoutant de l'azote liquide dans le cryostat. Une thermistance en platine mesure la température de l'échantillon à $\pm 0,1$ K, ce qui permet d'étudier la PL selon la température également. Le cryostat est monté sur une platine de translation en x et en y (voir axes sur la figure 3.5) afin de pouvoir changer d'échantillon sur le même substrat mais également de se déplacer sur l'échantillon d'intérêt.

Détection

La luminescence émise par le GaSe est collectée par le même objectif de microscope et suit le chemin inverse jusqu'au cube séparateur, où 90 % de la luminosité est transmise. La polarisation de détection est sélectionnée par un cube polarisant avec un rapport d'extinction de 100 000 : 1 et une transmission de 95 %. Comme le spectromètre est plus performant pour

1. Ceci est obtenu par grossissement $\frac{f_2}{f_1} = \frac{50}{35}$ du diamètre préalablement mesuré par Clément Gradziel [66].

une polarisation horizontale, le cube polarisant est fixé et une lame demi-onde est placée devant pour choisir la polarisation à analyser. Cela permet de comparer l'intensité du signal en fonction de la polarisation sans avoir à corriger pour les différences d'efficacité du réseau de diffraction. La réflexion du laser est également filtrée par un filtre passe-long avec une densité optique 6 jusqu'à 533 nm, offrant une transmission de 97 % au-delà de 537 nm.

Après la sélection de polarisation, la luminescence est focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'une lentille achromatique. La focale de cette lentille est choisie pour correspondre au plus près au nombre F du spectromètre, tout en le dépassant légèrement pour éviter toute perte d'intensité et maximiser l'illumination du réseau de diffraction.

Le spectromètre, un Acton SpectraPro SP-2500i de chez *Princeton Instruments*, est constitué d'une fente d'entrée de 50 μm , de deux miroirs asphériques de 500 mm de focale et d'un réseau de diffraction de 1200 mm^{-1} . À sa sortie, il est équipé d'une caméra à dispositif à transfert de charges (CCD) PyLoN eXcelon refroidie cryogéniquement à -120°C , offrant une efficacité quantique de 90 % entre 500 nm et 700 nm. Cette caméra possède un capteur de 1340×400 pixels, chacun mesurant $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$. La résolution spectrale obtenue avec cette configuration vaut approximativement 0,035 nm ($\approx 0,1 \text{ meV}$ aux énergies observées ici).

Visualisation des échantillons

Un miroir semi-réfléchissant peut être basculé pour illuminer les échantillons grâce à une source de lumière blanche à sortie fibrée tout en conservant le spot laser visible. Un autre miroir dévie l'imagerie vers une caméra CCD couleur, précédée d'une lentille achromatique pour agrandir l'image et remplir le capteur de la caméra. Cette disposition permet non seulement de visualiser les échantillons, mais aussi de positionner avec précision le point d'excitation laser sur une zone spécifique de l'échantillon et d'ajuster finement la mise au point du laser pour des résultats optimaux. Le faisceau bleu et les miroirs en traits gris sur la figure 3.5 indiquent comment ce système de microscopie optique est intégré au montage de PL sans perturber son fonctionnement.

3.2.2 Montage optique avec excitation orthogonale

La structure en couches du GaSe engendre des propriétés très différentes entre la tranche et la surface. Afin de mieux comprendre l'impact de ce caractère uniaxial sur la structure de bande du matériau, des mesures de PL avec excitation sur la surface et détection orthogonale à cette excitation ont été entreprises. Les modifications apportées au montage concernent uniquement la disposition de l'excitation (figure 3.6).

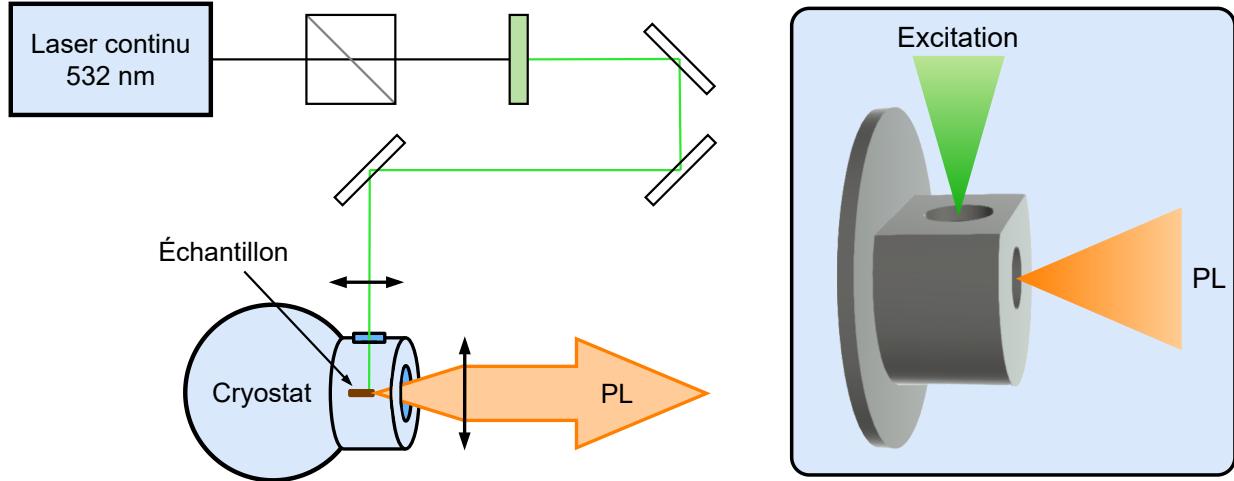


FIGURE 3.6 Montage de PL avec excitation orthogonale à la détection. Les faisceaux vert et orange indiquent respectivement le faisceau d'excitation et la PL. **Gauche** : schéma de la partie d'excitation du montage. Une fois collectée par l'objectif la PL suit le même parcours tel qu'indiqué par la flèche orange. Les éléments sans description sont identiques à ceux du montage précédent. **Droite** : dessin 3D du couvercle conçu pour permettre l'accès à l'échantillon par deux directions perpendiculaires.

Pour dévier le faisceau d'excitation, trois miroirs ont été ajoutés. Ils redirigent le laser vers le côté du cryostat, où une lentille de 20 mm de focale est utilisée pour faire converger le faisceau sur la surface du GaSe. L'échantillon épais est à la verticale avec sa surface sur le côté et sa tranche parallèle à la vitre frontale. Une fois le matériau excité, l'émission perpendiculaire à l'excitation laser sort par l'avant du cryostat. La PL est alors collectée par le même objectif que celui du montage en réflexion et reprend le chemin optique décrit à la section précédente. Ceci garantit une cohérence des données entre les différentes configurations expérimentales, facilitant ainsi l'analyse comparative des résultats.

Le cryostat, initialement pas adapté pour ces mesures, a été modifié en ajoutant un couvercle spécialement conçu avec deux ouvertures. Des disques de verres minces ont été collés dans ces ouvertures à l'aide de colle epoxy (figure 3.6 droite). De plus, un socle en cuivre plus long a été fabriqué pour accéder à la surface des échantillons par le côté tout en gardant la tranche de l'échantillon libre et orientée vers l'avant.

Enfin, la lentille et le miroir le plus proche sont fixés sur une platine de translation en z (correspondant à l'axe de la PL, horizontal sur la figure 3.6) permettant de déplacer l'excitation par rapport au bord de l'échantillon. Comme le cryostat peut être déplacé en x et en y , il est possible de modifier la distance de l'excitation par rapport au bord, la profondeur du focus de l'excitation dans l'échantillon ainsi que celle de la collecte sur la tranche.

3.2.3 Calibration

La calibration transforme les unités brutes des mesures en unités physiques pertinentes, c'est-à-dire convertir les positions en pixels en longueurs d'onde en nanomètres ou en énergies en electronvolts. Avant d'analyser les spectres de photoluminescence, il est essentiel de calibrer l'ensemble spectromètre – caméra pour garantir la précision et la reproductibilité des résultats expérimentaux.

Le logiciel LightField, utilisé pour paramétriser la caméra PyLoN, propose une fonction de calibration automatisée qui permet également de contrôler le spectromètre (figure 3.7). Cette fonctionnalité assure une calibration précise pour tous les angles du réseau de diffraction, ce qui facilite l'assemblage de plusieurs spectres et l'étude d'une large gamme spectrale.

La calibration repose sur trois points de référence pour établir une correspondance entre l'angle du réseau, la position sur la caméra et la longueur d'onde. Ces trois points de référence incluent le laser à l'ordre zéro du réseau et deux raies d'émission d'une lampe de calibration au néon, choisies de part et d'autre de la gamme spectrale à analyser. Avec ces trois points, le logiciel procède par itération pour obtenir une régression linéaire pour chaque position du réseau.

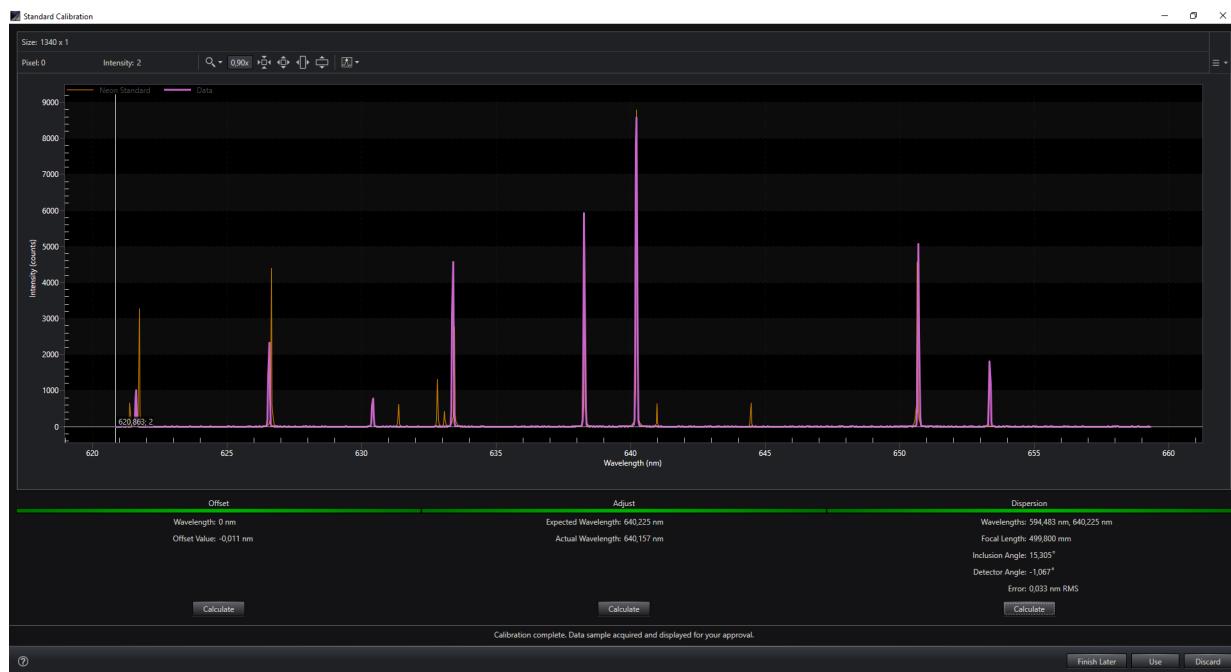


FIGURE 3.7 Calibration automatisée du logiciel LightField. La mesure en mauve correspond au spectre d'une lampe au néon centré sur la raie à 640,225 nm alors que le trait orange est un spectre de référence proposé par le logiciel.

Auparavant, la calibration se faisait manuellement en utilisant une régression quadratique basée sur une dizaine de raies d'émission connues de lampes au néon et au krypton. Pour évaluer la précision de la calibration finale et comparer les deux méthodes, l'erreur quadratique moyenne (RMSE) a été calculée selon la formule suivante :

$$RMSE = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (\lambda_{exp, i} - \lambda_{th, i})^2} \quad (3.1)$$

où N ≡ nombre total de raies utilisées,
 $\lambda_{exp, i}$ ≡ longueur d'onde mesurée pour la raie i ,
 $\lambda_{th, i}$ ≡ longueur d'onde théorique pour la raie i .

Les calibrations ont été comparées sur deux intervalles de longueurs d'onde. Le premier allant de 590 nm à 625 nm, comporte sept raies d'émission de référence du néon et du krypton. Le second, de 550 nm à 650 nm, en comporte vingt-sept. Ce dernier est obtenu en trois acquisitions collées bout à bout, ce qui permet un calcul de l'erreur sur une gamme plus large et avec rotation du réseau. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 3.1 et les spectres correspondants sont présentés à la figure 3.8.

TABLEAU 3.1 Précision des deux méthodes de calibration selon l'intervalle de comparaison et le nombre de raies de références. Les raies d'émissions théoriques sont issues de la base de données du NIST [89]. Toutes les valeurs sont exprimées en nanomètre.

	Régression quadratique	Calibration automatisée
7 raies de 590 nm à 625 nm	0,005	0,018
27 raies de 550 nm à 650 nm	0,078	0,011

La comparaison des méthodes de calibration révèle que la régression quadratique pour un réseau fixe offre une meilleure précision, mais présente des inconvénients pratiques significatifs. Cette méthode s'avère laborieuse, particulièrement pour l'étude de larges gammes spectrales. De plus, étant donné la répétabilité du moteur du spectromètre de $\pm 0,05$ nm, elle nécessiterait une recalibration à chaque rotation du réseau pour maintenir son avantage en précision (voir tableau 3.1). En revanche, la calibration automatisée, bien que légèrement moins précise, offre une exactitude amplement satisfaisante pour l'analyse de la luminescence dans ce travail. Les spectres étudiés ici ne présentent aucune transition avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) inférieure à 1 nm, ainsi une incertitude de 0,018 nm représente moins d'un cinquantième de la largeur des raies observées. Cette seconde méthode a donc été retenue pour sa facilité d'implémentation et la possibilité d'automatiser le collage de spectres, permettant ainsi d'obtenir des informations sur une large plage de longueurs d'onde.

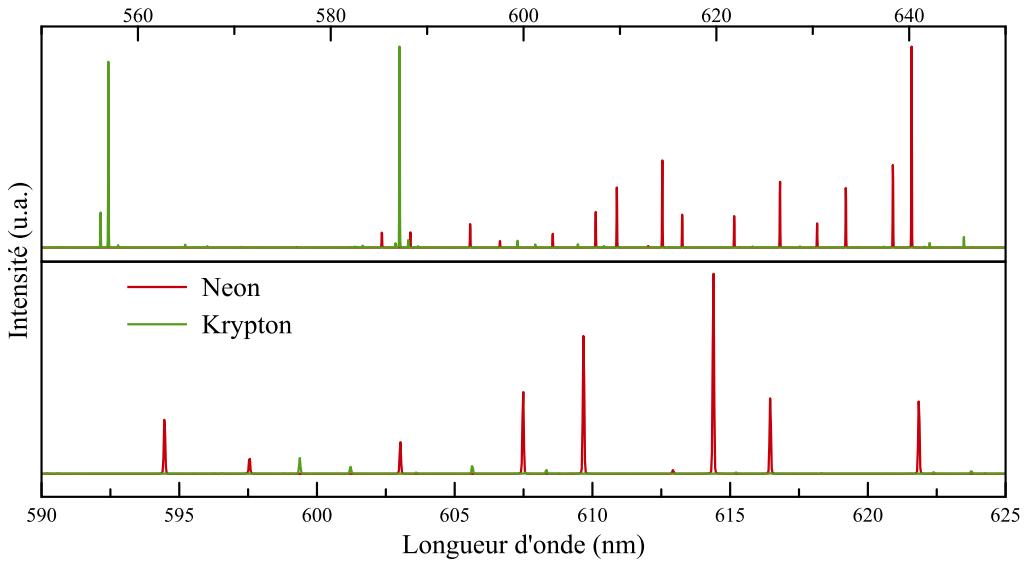


FIGURE 3.8 Spectres d'émission des lampes de référence. Les spectres du haut sont obtenus par collage de trois acquisitions. En bas, les spectres correspondent à une seule acquisition pour une position fixe du réseau. L'échelle des longueurs d'onde est basée sur la calibration automatisée du logiciel LightField.

3.2.4 Traitement des données

Une fois le système de détection calibré, les spectres peuvent être acquis par la caméra dont les paramètres ont été configurés en amont. En particulier, la région active du capteur peut être réduite et les rangées de pixels regroupées en une seule ligne afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Ce processus est illustré à la figure 3.9 où toute la hauteur de la région active est condensée en une unique ligne représentant les valeurs d'intensité.

La mesure acquise est ensuite traitée par le logiciel interne de la caméra pour soustraire le bruit électronique à l'intensité mesurée. Ce procédé se base sur une acquisition du bruit lorsque le capteur de la caméra est complètement obstrué de la lumière ambiante. Le résultat final nécessite en général la soustraction additionnelle d'un signal de fond constant correspondant à la lumière ambiante captée par la caméra lors de la mesure. Ce signal de fond génère un bruit constant sur toute la plage de longueurs d'onde observée. Lors de mesures d'intensité élevée, cette seconde soustraction n'est parfois pas nécessaire car le signal de fond devient négligeable.

Enfin, le spectre corrigé du bruit peut ensuite être analysé à l'aide d'une régression par différents profils de raie (lorentzien ou gaussien). L'ajustement des différentes contributions du spectre total par des raies individuelles permet l'étude de chaque contribution par l'entremise

de trois paramètres : la position centrale de la raie, sa FWHM et l'intensité intégrée correspondant à l'aire sous la courbe d'ajustement. L'intensité intégrée représente l'énergie totale transmise par une raie particulière et peut donc servir à estimer l'importance relative des différentes contributions du spectre. Ce traitement des données est équivalent pour toutes les mesures de PL présentées dans ce travail.

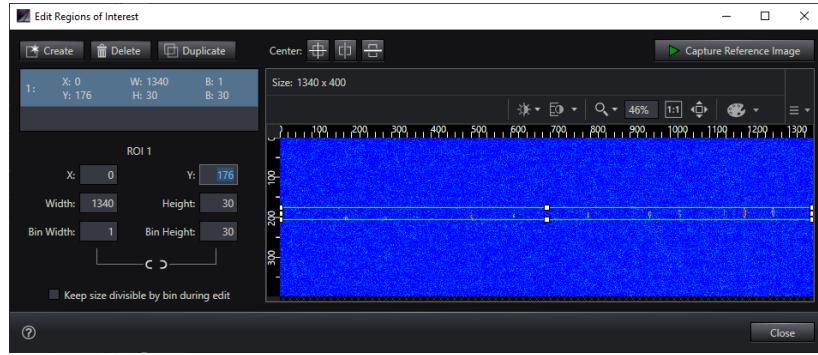


FIGURE 3.9 Sélection des pixels actifs sur la caméra PyLoN. Le capteur complet de 1340 × 400 pixels est réduit à une zone active de 30 pixels verticaux afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

3.3 Mesures de temps de vie

Afin d'obtenir des informations temporelles sur les émissions observées en photoluminescence, le montage de PL a été adapté pour faire des mesures de temps de vie par la méthode de comptage de photons uniques temporellement corrélés (TCSPC). Cette méthode consiste à établir un histogramme des délais mesurés entre l'excitation du matériau et la détection d'un photon de PL. L'histogramme obtenu sur plusieurs milliers de cycles d'excitation-détection reconstitue la décroissance du signal de luminescence et permet donc de déterminer le temps de décroissance caractéristique de l'émission étudiée [90–92]. Le montage dédié à la mesure de temps de vie est exposé ci-dessous. La caractérisation de ce montage par la mesure de la fonction de réponse instrumentale (IRF) est détaillée, suivie du traitement des données pour extraire les temps de vie des émissions.

3.3.1 Montage optique

Faute de sortie secondaire sur le spectromètre initial, un second spectromètre a été installé pour servir de monochromateur. Celui-ci est intégré au système à l'aide d'une monture de miroir à bascule, permettant de passer d'un montage à l'autre sans nécessiter d'autres modifications. Grâce à ce spectromètre, il est possible de filtrer le laser mais aussi de déterminer le temps de vie en fonction de l'énergie de la PL. Un schéma de ce montage est illustré à la figure 3.10 avec des cadres mauves indiquant les parties modifiées pour la mesure TCSPC.

Excitation

La première modification nécessaire consiste à remplacer le laser continu par un laser pulsé. La source choisie est un laser à supercontinuum Fianium SC400, qui émet des impulsions de 6 ps à une fréquence de répétition de 40 MHz. Ce laser, couvrant une plage de longueurs d'onde de 405 nm à 2200 nm avec une puissance totale de 4 W, est filtré à l'aide de deux filtres passe-bandes centrés en 532 nm. Le premier filtre a une FWHM de 10 nm, tandis que le second, identique à celui utilisé pour la PL, possède une FWHM de 2 nm.

Déclenchement

La détection d'un photon de PL doit être synchronisée avec l'émission de l'impulsion laser d'excitation pour pouvoir appliquer la méthode TCSPC. La synchronisation a ici été implantée de façon optique par une première photodiode à avalanche à photons uniques (SPAD) qui détecte l'impulsion d'excitation ("0-Start" sur la figure 3.10). Pour ce faire, une petite

fraction de l'impulsion laser est déviée par une pellicule à 95 % de transmission. La portion prélevée est ensuite dirigée par un miroir vers une lentille pour focaliser l'impulsion laser sur le SPAD d'enclenchement.

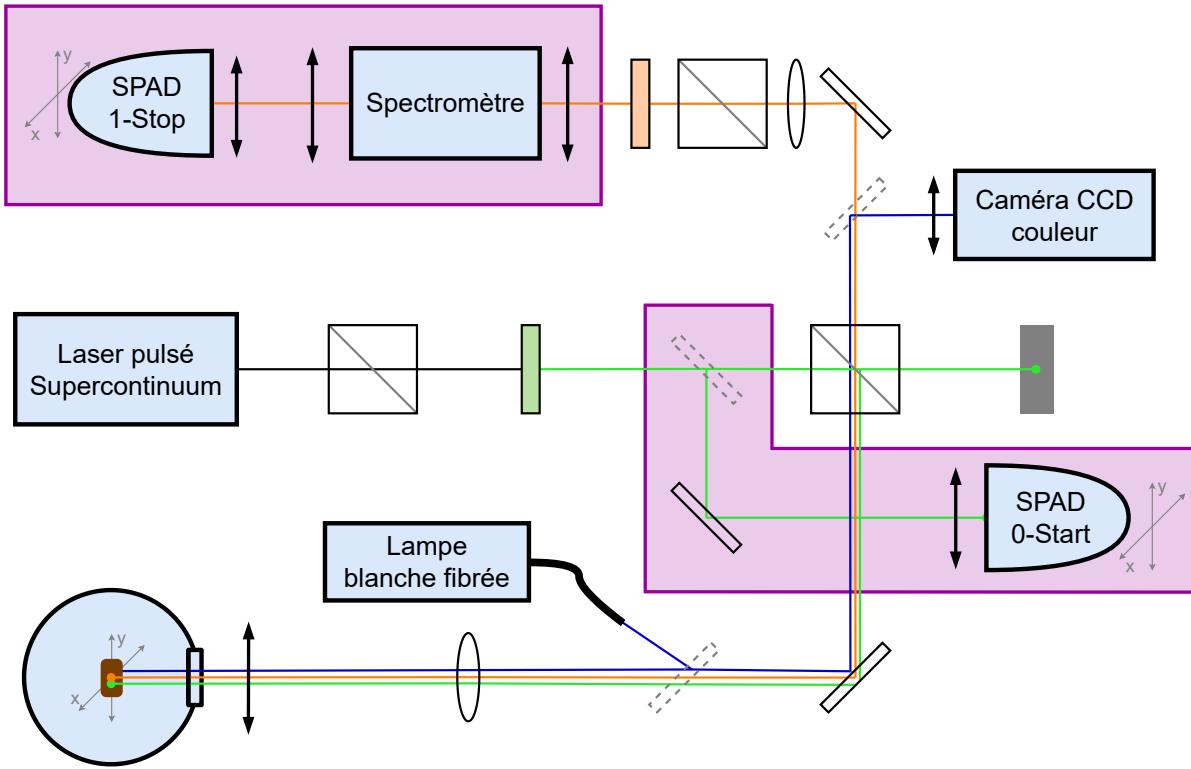


FIGURE 3.10 Schéma du montage de mesure de temps de vie. La ligne verte indique le faisceau d'excitation, la bleue représente la lumière blanche et l'image de l'échantillon. Le signal de PL suit la ligne orange. Les cadres mauves englobent les éléments spécifiques à la mesure de temps de vie. Les éléments sans description sont identiques à ceux des montages de PL.

Détection

Comme mentionné précédemment, un second spectromètre — utilisé en tant que monochromateur — a été installé pour sélectionner les longueurs d'onde à détecter. Le spectromètre iHR320 de chez *HORIBA* a une distance focale de 320 mm, un réseau de diffraction de 1200 mm^{-1} et deux fentes réglables, chacune associée à une lentille disposée de part et d'autre de l'appareil. Le signal de PL étant relativement faible pour les puissances d'excitation accessibles, la fente de sortie est maintenue à 1 mm offrant une résolution spectrale d'environ 2 nm. Cette ouverture de fente est suffisante pour distinguer les différentes émissions et mesurer leur temps de vie séparément.

Enfin, la luminescence transmise est focalisée sur le SPAD de détection ("1-Stop" sur la figure 3.10). Les détecteurs, deux SPAD de chez *Micro Photon Devices*, offrent une efficacité de l'ordre de 40 % pour la gamme spectrale étudiée, une surface active de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ et une résolution temporelle typique de 35 ps (pouvant monter jusqu'à 50 ps, voir section suivante). Le bruit de fond, perçu sous forme de comptes obscurs par les photodiodes, atteint les 100 cps. Ces détecteurs sont raccordés au module de comptage PicoHarp300 de *PicoQuant*, où le délai entre le signal d'enclenchement et celui de détection est mesuré. Un histogramme de ces délais est alors généré. Le module ayant un temps mort de synchronisation inférieur à 95 ns, l'histogramme est compilé à une fréquence maximale d'environ 10 MHz. La fréquence de répétition du laser est donc largement supérieure aux capacités de traitement du système TCSPC.

3.3.2 Fonction de réponse instrumentale du montage

Afin de déterminer la limite de résolution temporelle du dispositif expérimental, il est impératif de mesurer la réponse du système à une impulsion ponctuelle, ou du moins de durée négligeable par rapport au temps de vie du matériau. Pour ce faire, on mesure l'IRF en détectant non pas la PL, mais le faisceau laser réfléchi sur l'échantillon tout en veillant à ce que les conditions expérimentales (puissance laser, chemin optique, électronique d'acquisition) soient identiques à celles utilisées pour les mesures sur l'échantillon d'intérêt. Cette mesure préliminaire permet également de distinguer les contributions dues aux caractéristiques intrinsèques de l'échantillon de celles introduites par le montage.

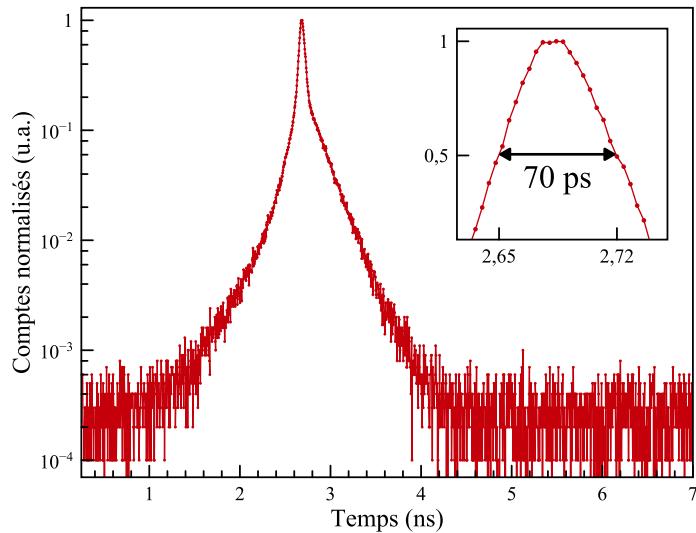


FIGURE 3.11 Fonction de réponse instrumentale du montage de mesure de temps de vie. La résolution temporelle, correspondant à la FWHM de l'IRF, est de 70 ps.

Tous les éléments optiques et électroniques du montage contribuent à l'élargissement de cette réponse. L'IRF obtenue représente la convolution de toutes ces contributions, incluant la durée de l'impulsion laser, le temps de transit des photons dans le système optique, le temps de réponse du détecteur ainsi que la précision de l'électronique d'acquisition. Dans notre configuration spécifique, le laser génère des impulsions de 6 ps, les détecteurs offrent une résolution maximale de 50 ps et le module d'acquisition possède une précision temporelle de 12 ps.

La résolution temporelle du montage peut être déterminée à partir de l'IRF en mesurant sa FWHM. Ceci est illustré à la figure 3.11 pour le montage de mesure de temps de vie. La résolution temporelle obtenue est de 70 ps, principalement limitée par la résolution des détecteurs, ce qui est fréquemment observé dans un montage TCSPC. Enfin, la mesure de l'IRF a été réalisée régulièrement pour garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats.

3.3.3 Traitement des données

L'histogramme de l'intensité de PL acquis permet finalement d'extraire le temps caractéristique de décroissance de la luminescence étudiée. Pour l'obtenir, la partie décroissante de l'histogramme est ajustée à l'aide de la loi suivante :

$$C(t) = C_0 \cdot e^{(-\frac{t-t_0}{\tau})} + C_\infty \quad (3.2)$$

où $C(t)$ ≡ nombre de comptes à l'intervalle de temps centré en t ,
 C_0 ≡ paramètre représentant le nombre de comptes au temps t_0 ,
 C_∞ ≡ paramètre représentant le bruit de fond lié aux comptes obscurs,
 t_0 ≡ paramètre correspondant au temps de déclenchement de l'impulsion d'excitation,
 τ ≡ temps de vie de la décroissance ajustée.

Cette méthode d'ajustement repose sur l'hypothèse principale qu'il n'y a qu'un mécanisme d'émission en jeu et donc une unique décroissance exponentielle. Il est possible de prendre un deuxième mécanisme en compte en ajoutant une exponentielle décroissante à la formule 3.2 ou même plusieurs en utilisant des équations plus complexes mais, cela n'a pas été nécessaire pour les mesures acquises au cours de ce travail. Un exemple de ce traitement des données brutes est illustré à la figure 3.12. Cette méthodologie de régression permet d'estimer le temps de vie d'une mesure de décroissance rapidement et très aisément afin de procéder à une analyse comparative des résultats obtenus pour différents échantillons et dans des conditions expérimentales variées.

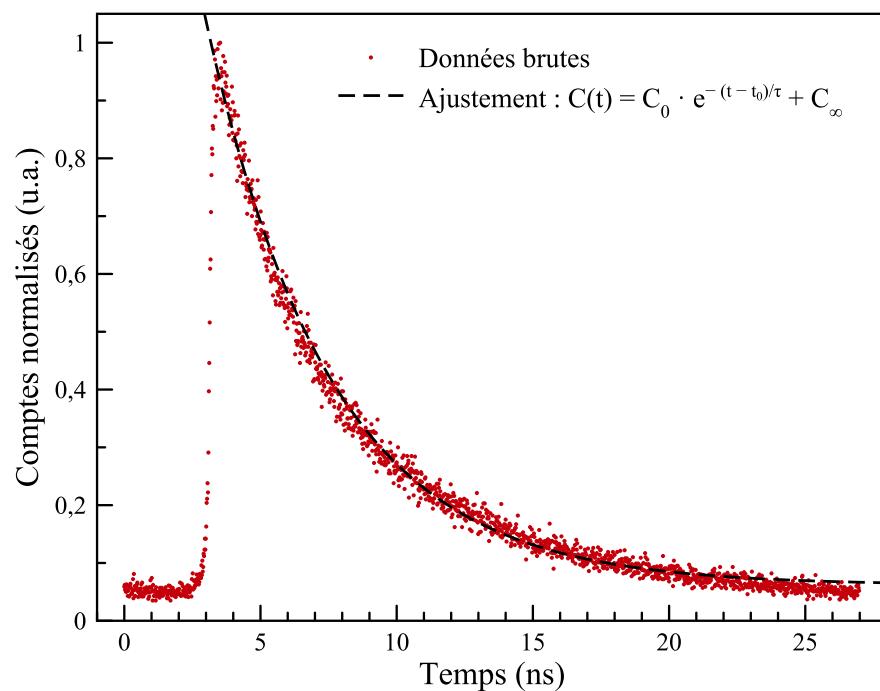


FIGURE 3.12 Exemple de traitement des mesures de temps de vie. La courbe d'ajustement indiquée en traits noirs suit bien les données expérimentales et permet d'extraire le temps de vie τ . L'échelle des comptes est linéaire afin de souligner la décroissance exponentielle de la mesure.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS

Afin de déterminer la nature de la BI du GaSe, la spectroscopie de photoluminescence est employée. Cette méthode permet d'observer les mécanismes de recombinaison radiative sous diverses conditions expérimentales. L'analyse approfondie des spectres obtenus, associée à l'étude de l'influence de différents paramètres (polarisation d'excitation/détection, puissance d'excitation, température), fournit des informations cruciales pour élucider la structure de bande du matériau. Ce travail met particulièrement l'accent sur l'anisotropie du matériau en tirant parti des règles de sélection modifiées pour une polarisation hors-plan. Pour ce faire, des analyses approfondies de la PL sur la surface du matériau en fonction de la température et de la puissance laser sont exposées dans ce chapitre. La luminescence polarisée hors-plan est ensuite analysée grâce à des mesures effectuées sur la tranche d'échantillons épais. Ces deux séries de mesures sont complétées par des mesures en différents points de la surface et par l'utilisation d'une géométrie innovante, appelée *orthogonale*, où la détection se fait sur la tranche alors que l'échantillon est excité en surface.

L'observation majeure consiste en une différence d'énergie entre ces configurations, accompagnée de comportements distincts selon la température, la polarisation et la puissance d'excitation. Ces résultats apportent un nouvel éclairage dans un débat scientifique non résolu et mettent en évidence l'intérêt d'étendre les investigations par des mesures sur la tranche, en complément des nombreuses études déjà réalisées sur la surface. Plusieurs hypothèses sont proposées dans le but d'élargir la compréhension du GaSe et de ses propriétés optoélectroniques.

4.1 Mesures sur la surface des échantillons

Dans un premier temps, la PL du GaSe a été mesurée sur la surface d'échantillons minces. Les faisceaux d'excitation et d'émission sont orientés selon l'axe *c* du réseau cristallin (axe *z* de la figure 2.1). Le GaSe est isotrope dans le plan perpendiculaire à cet axe *c*, ce qui réduit le nombre de configurations de polarisation distinctes dans le plan. Il suffit donc de mesurer les cas où la polarisation de détection est parallèle et perpendiculaire à celle du faisceau d'excitation. Étant donné que les orientations des axes *a* et *b* du réseau cristallin (correspondant aux axes *a*₁ et *a*₂ de la figure 2.1) ne sont pas précisément connues, les axes de la polarisation d'excitation ont été définis par *x* et *y* arbitrairement. Cela aboutit à un total de deux paires de configurations de polarisation : $\parallel_x \sim \parallel_y$ et $\perp_x \sim \perp_y$ où l'indice *x*, *y* fait référence à l'orientation de la polarisation de détection utilisée. Les spectres obtenus

pour différents paramètres expérimentaux sont présentés ci-dessous, en commençant par les mesures à température ambiante suivies des mesures à basse température en fonction de la puissance d'excitation. L'analyse de l'évolution des spectres entre ces deux régimes de température est ensuite détaillée.

4.1.1 Température ambiante

Les spectres obtenus à température ambiante pour un échantillon mesurant environ $109 \times 159 \mu\text{m}$ avec une épaisseur de $464 \pm 2 \text{ nm}$ sont présentés à la figure 4.1 pour les différentes configurations de polarisation. Ces spectres révèlent une raie principale centrée à 1,998 eV avec une FWHM d'environ 32,5 meV. L'intensité de cette raie varie très légèrement selon les configurations de polarisation, probablement en raison de légères variations de l'alignement du faisceau dues à la rotation des lames de retard. Cela confirme l'isotropie des propriétés optiques dans le plan perpendiculaire à l'axe c du GaSe. Ce résultat est en accord avec la littérature, situant la PL du GaSe à température ambiante autour de 2 eV [93–95].

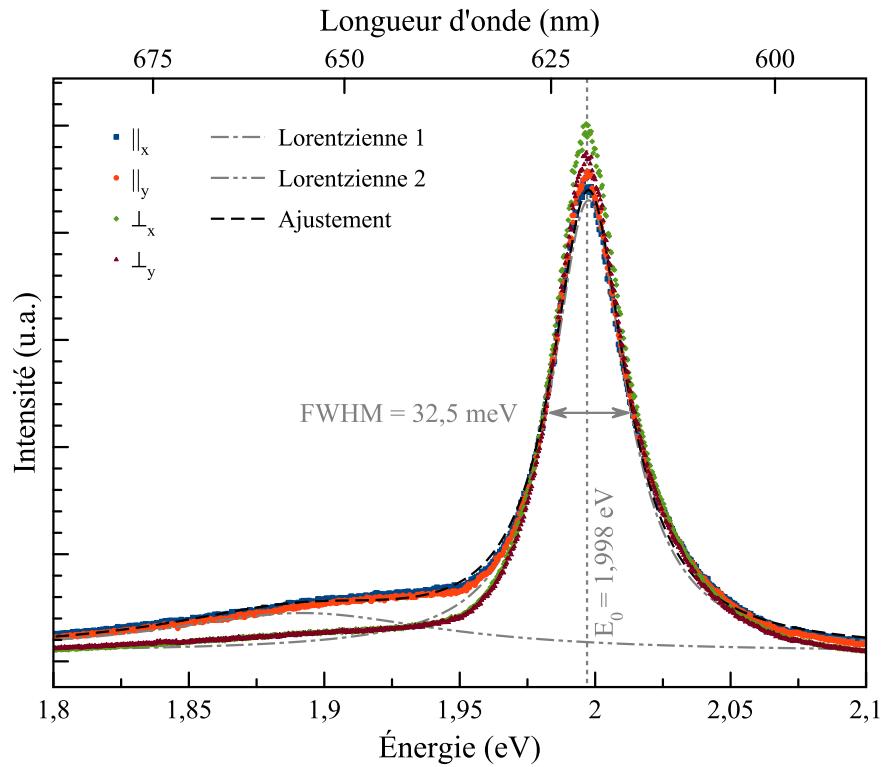


FIGURE 4.1 Spectre du GaSe mesuré sur la surface à 300 K avec une puissance d'excitation de 1 mW. Les quatre configurations de polarisation sont affichées en intensité absolue. L'énergie centrale moyenne ainsi que la FWHM moyenne sont indiquées en gris. La configuration \parallel_x est ajustée à l'aide de deux profils lorentziens indiqués en traits gris, offrant un ajustement global satisfaisant affiché en noir.

Une seconde raie, située à plus basse énergie vers 1,892 eV, n'est observable que lorsque la polarisation de détection est alignée avec celle de l'excitation, soit dans les configurations \parallel_x et \parallel_y . Celle-ci est également plus large que la raie principale possédant une FWHM de l'ordre de 120 meV. L'ajustement de ces deux raies indiqué en traits gris à la figure 4.1 démontre leur profil lorentzien. En effet, l'ajustement résultant de la somme des deux lorentziennes s'accorde très bien avec les points expérimentaux.

Des mesures supplémentaires sur des échantillons de différentes dimensions, y compris des cristaux épais (plusieurs millimètres d'épaisseur), ont permis de s'assurer de la reproductibilité de la transition principale. En effet, indépendamment des dimensions de l'échantillon, le signal observé reste dominé par cette transition. La seconde raie, quant à elle, varie d'une mesure à l'autre et d'autres raies à plus basses énergies apparaissent occasionnellement. Ces raies sont très probablement attribuables à des défauts dans le cristal et ne présentent pas d'intérêt majeur pour déterminer la nature de la BI du matériau.

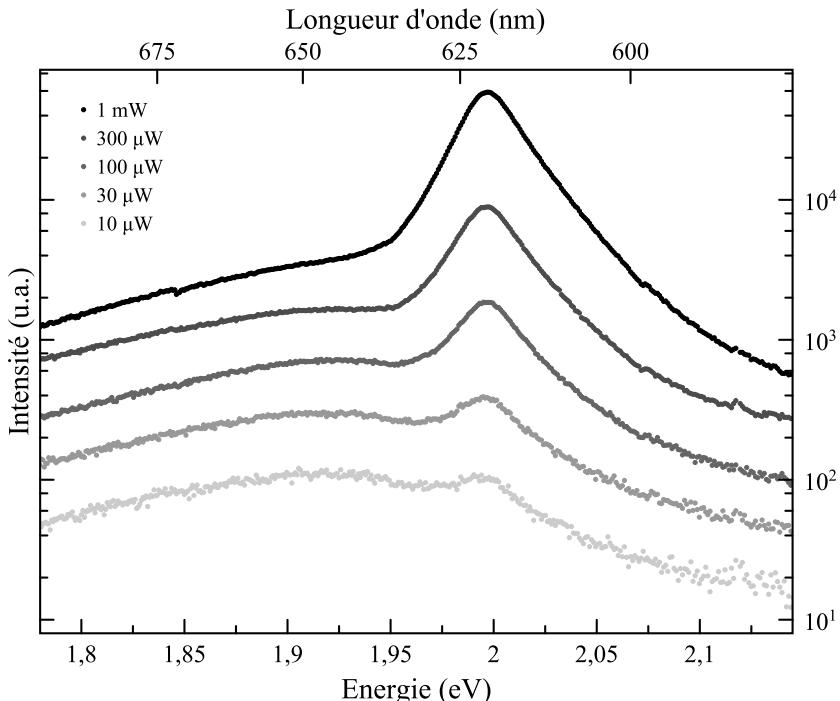


FIGURE 4.2 Spectres du GaSe mesurés sur la surface à 300 K pour différentes puissances d'excitation. L'échelle d'intensité est logarithmique. Seule la configuration \parallel_y est représentée pour chaque puissance d'excitation.

L'impact de la puissance d'excitation a ensuite été étudié en mesurant des spectres de PL pour différentes puissances du laser continu à 532 nm. Afin d'éviter d'alourdir inutilement l'analyse de ces données, la configuration \parallel_y a été retenue car elle offre un rapport signal sur

bruit légèrement supérieur. L'invariance des spectres pour les mesures de PL en surface selon les configurations \parallel et \perp a systématiquement été vérifiée. Par conséquent, sauf indication contraire, les résultats présentés sont représentatifs des quatre configurations de polarisation, une seule configuration étant illustrée pour plus de concision.

L'évolution de l'intensité émise en fonction de la puissance d'excitation est un paramètre clé dans l'analyse de la luminescence. En effet, l'augmentation de la puissance d'excitation mène inévitablement à une augmentation du nombre de paires électron-trou formées. Selon le mécanisme de recombinaison en jeu, cette augmentation peut se traduire par une variation de l'intensité émise qui peut être proportionnelle, superlinéaire ou même sous-linéaire. Pour modéliser cette évolution, la loi suivante est appliquée :

$$I = c \cdot P_{ex}^s \quad (4.1)$$

où I \equiv intensité lumineuse captée,
 c \equiv constante liée à l'efficacité de détection du montage expérimental,
 P_{ex} \equiv puissance d'excitation du laser,
 s \equiv coefficient lié à l'efficacité de recombinaison de la transition observée.

Le coefficient s de cette loi caractérise l'efficacité des mécanismes de recombinaison radiative dans un matériau. Plus précisément, il décrit la tendance d'un matériau à dissiper l'énergie absorbée par émission de photons. Une valeur de $s = 1$ signifie que la puissance d'excitation est directement proportionnelle à l'intensité lumineuse émise. C'est le comportement d'un émetteur idéal, où presque toute l'énergie absorbée est réémise sous forme de lumière. Au contraire, des valeurs de $s > 1$ témoignent d'une efficacité d'émission compromise. Les mécanismes de recombinaison non radiative (comme les pièges d'électron/trou ou les collisions entre porteurs de charge et phonons) prennent plus d'importance dans le processus de thermalisation. Cela implique que le matériau doit être fortement excité pour générer une émission de photons équivalente à celle d'un émetteur idéal.

Lorsque la puissance d'excitation diminue, les deux raies conservent leur forme lorentzienne (figure 4.2). Cependant, leur intensité relative change, la différence d'intensité s'atténue, augmentant l'importance relative de la seconde raie à faible puissance. Ce phénomène est clairement visible sur le graphe 4.3a, où l'aire sous les courbes ajustées par des profils lorentziens est mise en lien avec la puissance du laser. La transition principale suit bien une loi de puissance avec une pente $s = 1,5$. En revanche, la seconde raie ne peut pas être ajustée de manière satisfaisante par une telle loi. Son intensité semble en effet augmenter de manière proportionnelle à la puissance d'excitation (coefficient s proche de 1) avant de se saturer

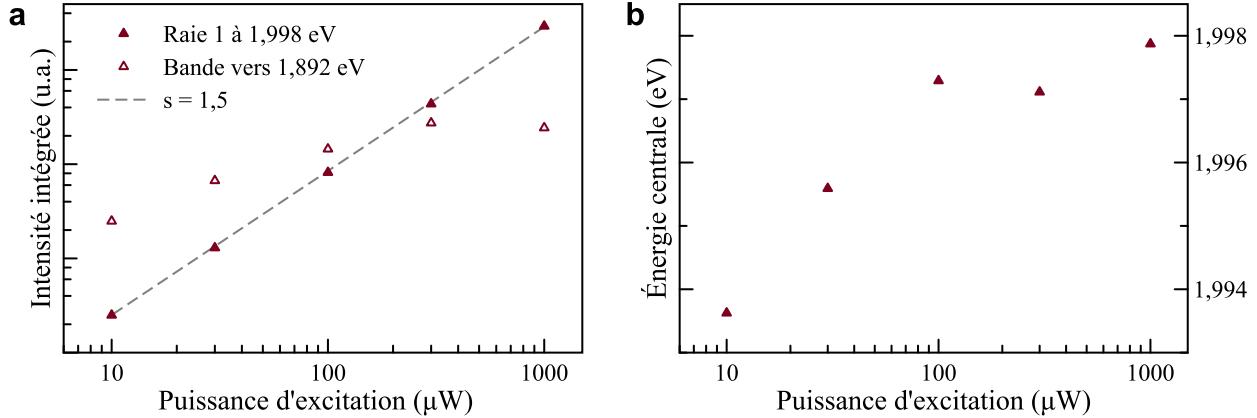


FIGURE 4.3 Évolution des transitions mesurées sur la surface à 300 K en fonction de la puissance d'excitation. **a** Intensité intégrée pour les deux transitions en échelle logarithmique. La ligne en traits gris est une régression des données de la raie 1 par la loi de puissance avec un exposant $s = 1,5$. L'intensité de la bande d'émission vers 1,892 eV ne suit pas cette loi mais présente plutôt un effet de saturation à haute puissance. **b** Énergie centrale des profils lorentziens utilisés pour ajuster les données expérimentales.

au-delà de 300 μW . Ceci corrobore l'hypothèse que cette bande pourrait être associée à des défauts dans le cristal.

En étudiant plus en détail l'évolution de la position et de la FWHM en fonction de la puissance d'excitation, il est possible de remarquer un léger déplacement de la raie dominante vers des énergies plus élevées sans que la forme du signal ne varie significativement. Ce décalage, illustré à la figure 4.3b, est de l'ordre de 2 meV par décade. Il pourrait s'expliquer par le phénomène de remplissage de bandes. À mesure que la puissance d'excitation augmente, le nombre de porteurs de charge s'élève de manière significative, ce qui conduit à un taux de génération de porteurs supérieur au taux de recombinaison radiative. Cela provoque une accumulation des porteurs de charge aux extrémités des BV et BC. Les nouvelles paires électron/trou formées remplissent alors progressivement des niveaux énergétiques plus élevés entraînant l'apparition de transitions à plus haute énergie. La position centrale de l'émission subit donc un décalage vers le bleu à haute puissance, appelé décalage Burstein-Moss [96].

4.1.2 Température cryogénique

Le même échantillon a été utilisé pour mesurer la PL à basse température (77 K). Les quatre configurations de polarisation donnent à nouveau des résultats similaires et la configuration \parallel_y est présentée à la figure 4.4. Plusieurs différences par rapport au spectre à température ambiante méritent d'être soulignées. Tout d'abord, l'énergie de la luminescence a augmenté

d'environ 80 meV en raison de la contraction du réseau cristallin à basse température (voir section suivante). Par ailleurs, la forme de l'émission a considérablement changé, permettant de discerner au moins quatre transitions distinctes de forme lorentzienne. Ces quatre transitions sont indiquées en traits gris sous la courbe expérimentale et sont sommées afin d'obtenir l'ajustement final en traits noirs. Des mesures additionnelles sur d'autres échantillons et d'autres positions du même échantillon ont révélé une variation dans l'intensité de ces quatre pics. Cependant, leur position et leur largeur restent identiques, préservant ainsi l'aspect global des spectres. La position centrale en énergie et la FWHM de ces quatre raies sont résumées au tableau 4.1.

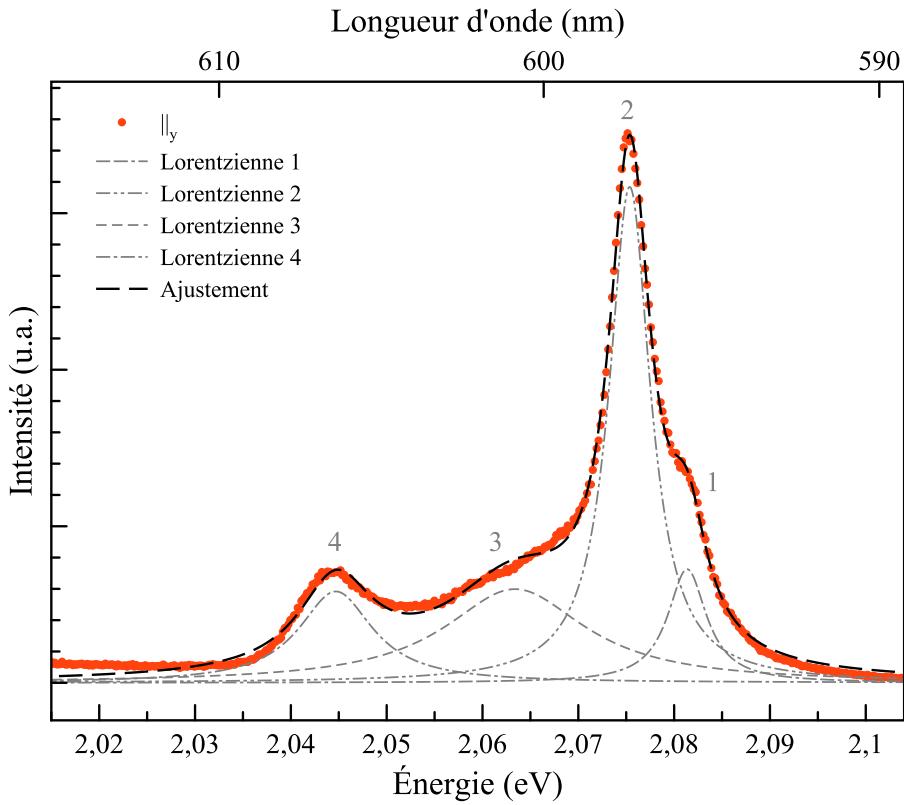


FIGURE 4.4 Spectre du GaSe mesuré sur la surface à 77 K avec une puissance d'excitation de $30 \mu\text{W}$. La courbe expérimentale est décomposée en plusieurs contributions lorentziennes (traits gris) dont la somme (traits noirs) permet d'obtenir l'ajustement optimal. Les données sont présentées pour la configuration de polarisation \parallel_y représentative des autres configurations.

L'évolution des spectres pour différentes puissances d'excitation est illustrée à la figure 4.5. Cette évolution présente des similitudes avec celle observée à température ambiante. Les positions des raies restent inchangées, tandis que leur intensité respective subit de légères modifications. À mesure que la puissance d'excitation diminue, les raies sont plus faciles à

TABLEAU 4.1 Synthèse des estimations des ajustements par profil lorentzien des raies 1 à 4 observées sur la surface à 77 K avec une puissance d'excitation de 30 μW .

	Énergie (eV)	FWHM (meV)
Lorentzienne 1	2,081	4,9
Lorentzienne 2	2,075	5,2
Lorentzienne 3	2,063	17,9
Lorentzienne 4	2,045	9,4

discerner en raison de la réduction de leur largeur. Cet effet permet d'identifier plus clairement la raie à haute énergie (Lorentzienne 1).

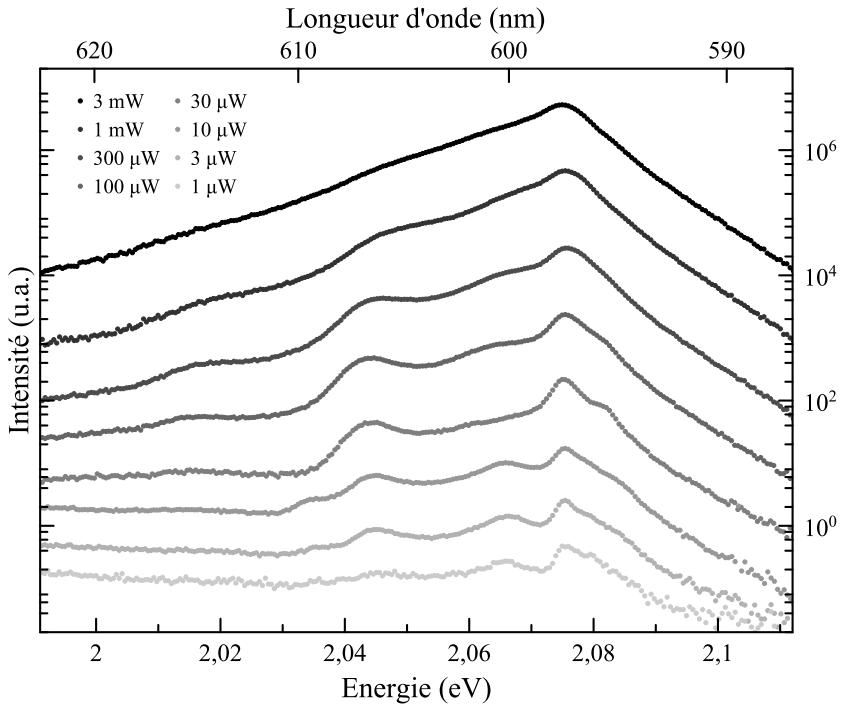


FIGURE 4.5 Spectres du GaSe mesurés sur la surface à 77 K pour différentes puissances d'excitation. L'échelle d'intensité est logarithmique. Seule la configuration \parallel_y est représentée pour chaque puissance d'excitation.

Malgré ces similitudes avec l'évolution à 300 K, le coefficient s s'approche désormais de deux. Ce qui indique une baisse d'efficacité des mécanismes de recombinaison radiative à basse température. Ce phénomène affecte toutes les transitions observables. Concernant, leurs positions, elles varient très peu entre 1 μW et 200 μW pour ensuite converger les unes vers les autres. Après analyse des ajustements, le calcul des énergies centrales semble biaisé par la largeur et la proximité des transitions, tendant à les rapprocher afin de combler l'écart entre la courbe d'ajustement globale et les données entre chaque transition. La transition la plus

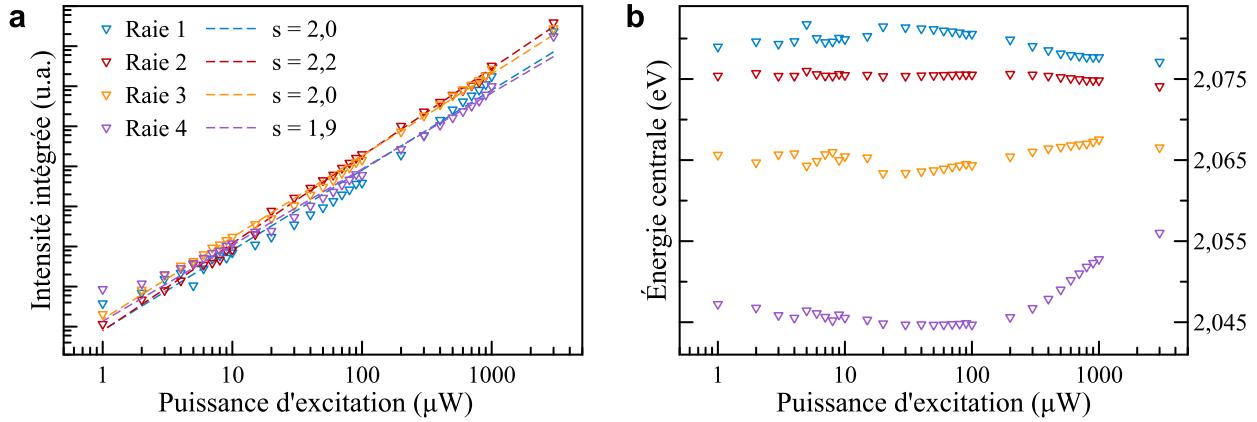


FIGURE 4.6 Évolution des transitions 1 à 4 mesurées sur la surface à 77 K en fonction de la puissance d'excitation. **a** Intensité intégrée en échelle logarithmique. Les lignes en traits représentent la loi de puissance $I = c \cdot P_{ex}^s$. **b** Énergie centrale des profils lorentziens utilisés pour ajuster les données expérimentales.

intense (raie 2) est la moins impactée par cette distorsion. Ce comportement est à mettre en lien avec le coefficient s de chaque raie. Un coefficient s important signale une plus forte augmentation d'intensité. Ainsi, la raie 2 est non seulement plus intense que les autres à faible puissance mais, de surcroit son intensité croît plus rapidement que les raies adjacentes. Autrement dit, la variation dans l'estimation de l'énergie centrale d'une raie est plus faible lorsque son intensité et le coefficient s associé sont élevés. Ceci se vérifie parfaitement dans le cas des raies observées ici et renforce l'idée que le décalage des raies n'est pas lié à un phénomène physique. Le rapprochement des raies entre 200 μ W et 3 mW visible à la figure 4.6 correspond donc à un artefact mathématique lié à l'élargissement des raies plutôt qu'à une variation réelle de leurs énergies centrales à puissance élevée. Les estimations des énergies centrales et de la FWHM des quatre raies sont plus fiables autour de 30 μ W, où l'intensité lumineuse est suffisante et les transitions suffisamment étroites pour être distinguées, rendant les régressions plus stables. En effet, à puissance plus élevée, les raies 1 et 4 ne se distinguent presque plus et leur ajustement devient compliqué. C'est pourquoi la position et la largeur de chaque raie ont été déterminées à partir des mesures effectuées avec une puissance de 30 μ W.

4.1.3 Variation de température

Typiquement, la BI d'un cristal semi-conducteur se rétrécit lorsque la température s'éloigne de 0 K. Cela se traduit par un décalage de la luminescence vers des énergies plus faibles. Ce phénomène est provoqué d'une part, par la dilatation de la structure cristalline qui provoque un déplacement des bandes électroniques du matériau. D'autre part, l'augmentation du

nombre de phonons amplifie leur interaction avec les électrons, tendant également à diminuer l'écart entre la BV et la BC [97, 98].

La loi empirique de Varshni permet de modéliser ce mécanisme à l'aide de deux paramètres [99].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{A \cdot T^2}{T + B} \quad (4.2)$$

où $E_g(T)$ ≡ énergie de la BI en fonction de la température,
 T ≡ température du réseau cristallin,
 A ≡ paramètre constant lié à l'impact de la température sur E_g ,
 B ≡ paramètre constant lié à la température de Debye du matériau.

Ce comportement caractéristique est vérifié pour le GaSe à travers une série de mesures réalisées entre 77 K et 300 K. Les spectres présentés sur la figure 4.7 mettent en évidence le décalage vers le rouge de l'émission avec l'augmentation de température. L'évolution de l'énergie d'émission présente clairement un comportement linéaire (figure 4.8a). C'est pourquoi la loi de Varshni est réduite à une variation linéaire en imposant $B = 0$ K. L'ajustement des données expérimentales par une régression linéaire permet d'extraire le paramètre suivant pour l'émission sur la surface, valables quelle que soit la configuration de polarisation :

$$A = 0,34 \text{ meVK}^{-1}$$

L'estimation de la BI à 0 K est de $E_g(0) = 2,1$ eV. Cette valeur est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature (voir chapitre 2). Néanmoins, la plage de température accessible pour ces mesures est trop faible pour garantir la fiabilité de cette extrapolation, c'est aussi valable pour l'estimation du paramètre B . En effet, ce paramètre est principalement lié à la valeur de E_g à très basse température et a peu d'impact aux températures atteignables dans cette étude. Le paramètre A , en revanche, reflète bien l'évolution observée et fournit une information précieuse pour l'analyse de la structure de bandes du GaSe.

La variation en énergie de l'émission s'accompagne d'un affinement de la raie principale à basse température (figure 4.8). Ce phénomène reflète une distribution énergétique plus étroite des porteurs de charge participant aux recombinaisons radiatives. En effet, à mesure que la température baisse, l'agitation thermique au sein du matériau et les interactions entre électrons et phonons diminuent, réduisant ainsi la FWHM des transitions.

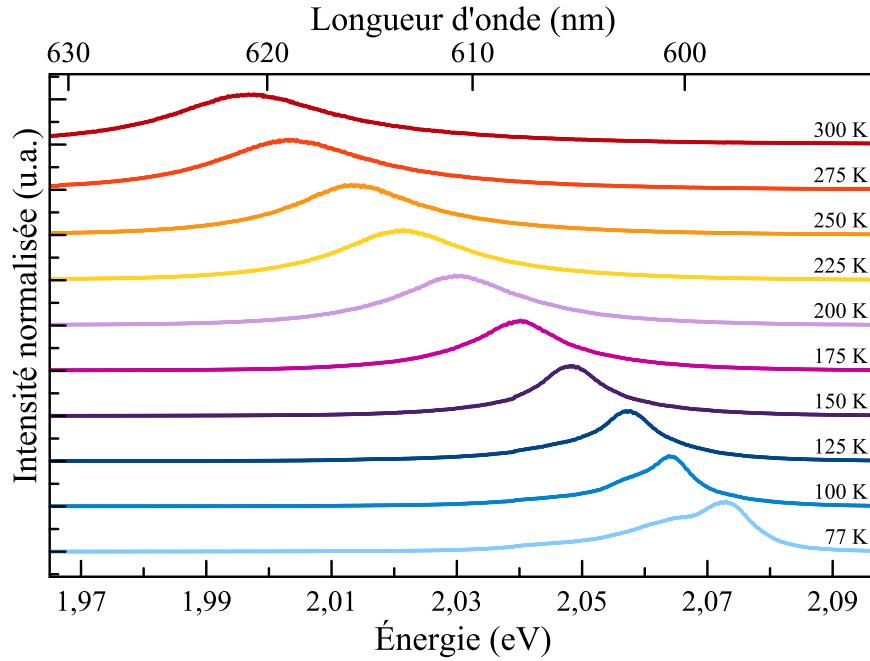


FIGURE 4.7 Spectres du GaSe mesurés sur la surface pour différentes températures avec 1 mW de puissance d'excitation. Les spectres sont normalisés un à un afin d'observer l'évolution de la position et de la forme de la transition principale.

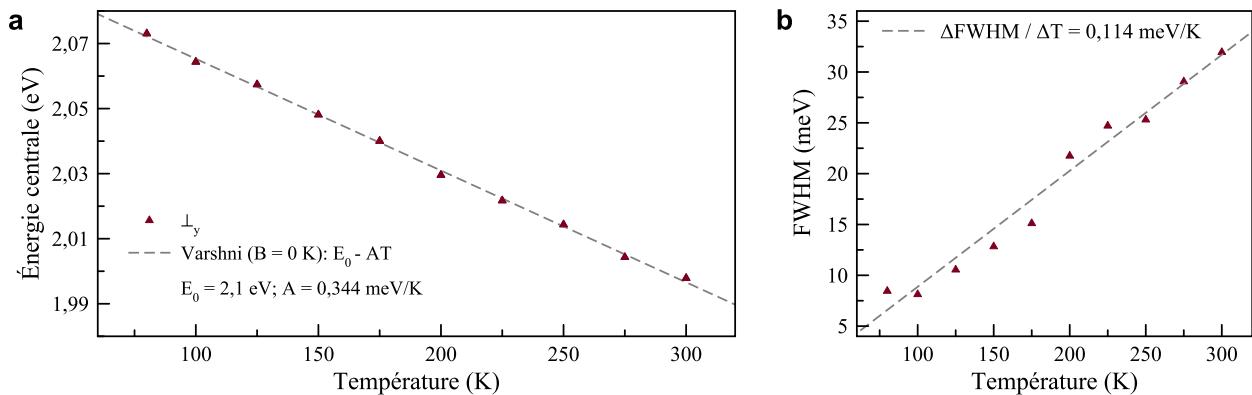


FIGURE 4.8 Évolution des spectres mesurés sur la surface avec une puissance d'excitation de 1 mW en fonction de la température pour la configuration de polarisation \perp_y . **a** Énergie centrale de la transition principale (raie 1 de la mesure à 300 K et raie 2 à 77 K). La ligne en traits gris est une régression par la loi de Varshni de pente $\frac{\Delta E}{\Delta T} \sim -A = -0,34 \text{ meV K}^{-1}$. **b** FWHM des profils lorentziens utilisés pour ajuster les données expérimentales. Une régression linéaire est indiquée en traits gris avec une pente de $\frac{\Delta FWHM}{\Delta T} = 0,114 \text{ meV K}^{-1}$.

4.2 Mesures sur la tranche des échantillons

Dans un second temps, des mesures de PL sur la tranche du matériau ont été entreprises afin d'étudier l'anisotropie du dipôle d'émission et des règles de sélection. Étant donné la difficulté de focaliser le faisceau laser sur la tranche d'échantillons minces et le faible volume qui serait excité, ces mesures ont été faites pour des échantillons épais uniquement (dépassant un millimètre d'épaisseur). Dans cette géométrie, les faisceaux d'excitation et de détection sont perpendiculaires à l'axe *c* du cristal. La polarisation peut donc être orientée selon l'axe *c*, soit dans la direction hors-plan du cristal, ou dans une direction quelconque du plan *ab*, notée *p*. Les quatre configurations possibles deviennent dans ce cas : cc, cp, pp et pc. La polarisation *p* est analogue aux polarisations *x* et *y* utilisées sur la surface. Puisque les mesures en surface sont invariables pour ces différentes configurations, la position relative entre la polarisation *p* et les axes *a* et *b* propres au cristal n'a pas d'impact sur les spectres observés. Les spectres mesurés pour différents paramètres expérimentaux sont présentés ci-dessous en commençant par les mesures à température ambiante puis à basse température en fonction de la puissance d'excitation, pour ensuite analyser leur évolution entre ces deux températures.

4.2.1 Température ambiante

La luminescence émise par la tranche du GaSe à température ambiante est exposée à la figure 4.9. Contrairement aux mesures sur la surface des échantillons, les différentes configurations de polarisation modifient fortement le signal détecté. L'intensité lumineuse est maximale pour la configuration cc et minimale en pp, tout en restant semblable pour les dispositions cp et pc. Ceci s'explique par la différence d'absorption dans le plan et hors-plan. Dans le cas des polarisations cc, les règles de sélection sont favorables à une absorption du faisceau d'excitation mais aussi à l'émission de PL et son auto-absorption. Au contraire, pour la mesure selon pp, la lumière d'excitation est faiblement absorbée puis l'émission émise est peu intense et peu réabsorbée. Les variations d'intensité lumineuse témoignent donc de l'anisotropie du matériau.

Par ailleurs, la position centrale de chacune des émissions analysées varie légèrement. Les polarisations suivent l'ordre croissant en énergie suivant : pc < cc < pp = cp. Les valeurs exactes ainsi que la largeur de chaque mesure¹ sont reprises au tableau 4.2. Ces valeurs indiquent que l'émission sur la tranche à température ambiante est située à des énergies légèrement inférieures à celles obtenues sur la surface et est également plus large.

1. Les valeurs présentées correspondent à une puissance plus faible afin d'éviter tout biais, voire discussion sur l'échauffement possible du cristal à puissance élevée.

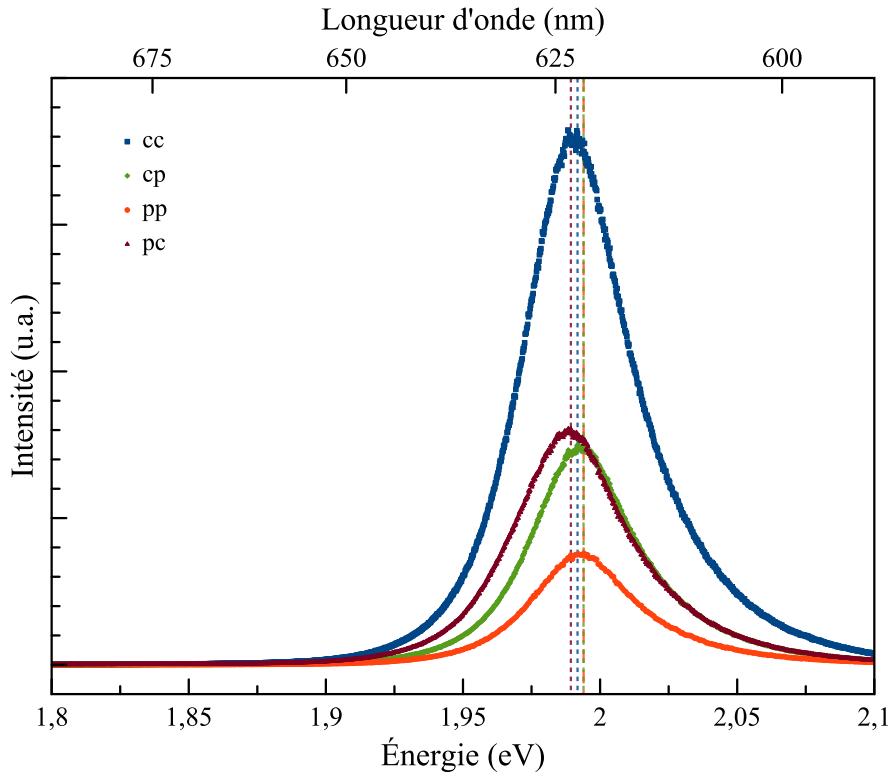


FIGURE 4.9 Spectre du GaSe mesuré sur la tranche à 300 K avec une puissance d'excitation de 1 mW. Les quatre configurations de polarisation sont affichées en intensité absolue, c correspondant à la polarisation hors-plan et p à une polarisation quelconque dans le plan du GaSe ($p \perp c$). L'énergie centrale de chaque configuration est indiquée par des traits de même couleur.

Enfin, le profil de raie des quatre polarisations semble s'écarte d'un profil purement lorentzien. En effet, la concordance des données expérimentales avec des courbes lorentziennes est moins satisfaisante que celle obtenue sur la surface (figure 4.1). Cette divergence est particulièrement marquée par l'asymétrie des spectres observés sur la tranche, avec un impact plus prononcé pour les configurations cc et pc par rapport à pp et cp. En comparant la configuration cp à l'émission sur la surface (après normalisation de chacun des spectres par son intensité maximale), on note une grande similarité, bien que la largeur de la raie mesurée sur la tranche soit plus importante.

Tous ces éléments pointent vers un processus d'auto-absorption au cours duquel une partie des photons émis au sein du matériau excité sont absorbés avant de sortir de l'échantillon et ne sont donc jamais collectés. Ce phénomène altère le spectre de PL mesuré, ne reflétant plus fidèlement l'émission naturelle du matériau. Les impacts de l'auto-absorption sur les spectres mesurés sont multiples. D'abord, elle réduit l'intensité totale du signal, une partie

TABLEAU 4.2 Synthèse des estimations des ajustements par profil lorentzien des quatre configurations de polarisation observées sur la tranche à 300 K avec une puissance d'excitation de 100 μ W.

	Énergie (eV)	FWHM (meV)
cc	1,995	41,3
cp	1,997	39,3
pp	1,996	40,7
pc	1,992	43,4

de l'émission n'étant pas collectée. Ensuite, la réabsorption étant plus probable pour les photons de haute énergie, le profil d'émission est déformé et son asymétrie accrue. Enfin, cette déformation tend à décaler l'émission vers les basses énergies.

Les quatre configurations de polarisation subissent l'effet d'auto-absorption avec des intensités variables. Pour une orientation de polarisation hors-plan du faisceau d'excitation, le faisceau est fortement absorbé et la région excitée est proche du bord de l'échantillon. L'émission collectée selon la polarisation c est alors fortement réabsorbée avant de sortir de l'échantillon. Cela résulte en une raie considérablement asymétrique, éloignée d'un profil lorentzien. La configuration cp, en revanche, correspond à une émission peu réabsorbée entre la région excitée et le bord de l'échantillon. Son profil est donc plus proche d'une courbe lorentzienne et son énergie centrale moins décalée. Cela explique la proximité de son profil avec la mesure obtenue sur la surface à température ambiante.

Lorsque le faisceau d'excitation est polarisé dans le plan du cristal, il est moins absorbé, ce qui permet aux photons d'excitation de pénétrer plus profondément dans le matériau. La région excitée est plus profonde et donc la distance à parcourir avant de quitter le matériau augmente. L'auto-absorption des photons émis est plus probable pour la configuration pc. Cette configuration de polarisation subit en effet le décalage vers le rouge le plus important (tableau 4.2). L'auto-absorption explique donc les observations décrites ci-dessus concernant l'intensité, l'énergie centrale et le profil de raie de l'émission observée sur la tranche à température ambiante.

L'influence de la puissance d'excitation sur la PL mesurée sur la tranche à température ambiante a été analysée pour déterminer les coefficients de proportionnalité s en fonction de la géométrie et des configurations de polarisation. Les spectres des quatre configurations sont illustrés à la figure 4.10, tandis que l'évolution des paramètres caractéristiques en fonction de la puissance d'excitation est illustrée sur la figure 4.11. La forte similitude entre les spectres des différentes configurations, ainsi que leur comportement comparable en puissance, suggère une origine commune de l'émission. Les variations d'intensité et de position en énergie

observées entre les configurations peuvent à nouveau être attribuées au phénomène d'auto-absorption dans le matériau, tout en maintenant un coefficient s constant d'environ 1,6 pour les différentes polarisations d'excitation/détection.

Contrairement au phénomène de remplissage de bandes observable sur la surface, l'émission de la tranche montre un décalage vers les basses énergies à mesure que la puissance d'excitation augmente. Ce décalage étant relativement faible, il est probablement lié à un échauffement local du cristal induit par la puissance du laser. En effet, une variation de la position centrale de 3 meV correspondrait à une augmentation de la température du cristal d'environ 6 K (voir section suivante). Dans le cas d'un échantillon mince, le volume excité est plus petit et la dissipation thermique avec le substrat meilleure, en conséquence, l'élévation de température est plus faible voire inexistante. L'élargissement des raies à partir de 300 μ W corrobore cette hypothèse.

Une explication alternative de ces légères variations d'énergie peut se trouver dans le processus d'ajustement des données expérimentales. L'asymétrie des spectres peut biaiser l'ajustement conduisant à un décalage artificiel de la position centrale pour minimiser les écarts avec les queues des données expérimentales. Étant donné qu'il ne s'agit pas d'un élément important pour cette étude, l'attention est principalement dirigée vers les énergies à puissance d'excitation plus basse (typiquement 100 μ W). Cela permet d'éviter tout biais lié à l'ajustement ou l'échauffement du cristal dans l'analyse.

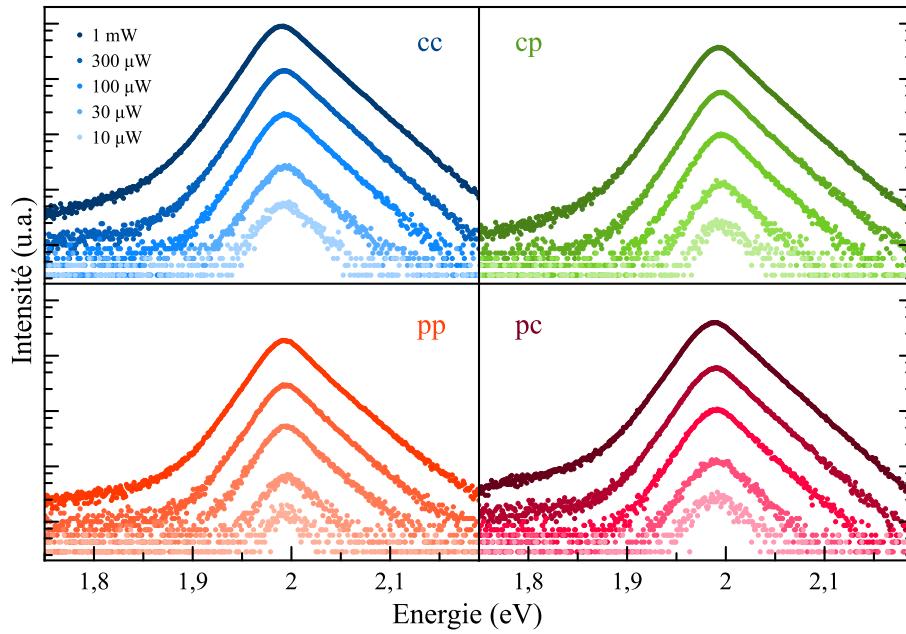


FIGURE 4.10 Spectres du GaSe mesurés sur la tranche à 300 K pour différentes puissances d'excitation. Les échelles d'intensité logarithmiques sont identiques pour les quatre graphes.

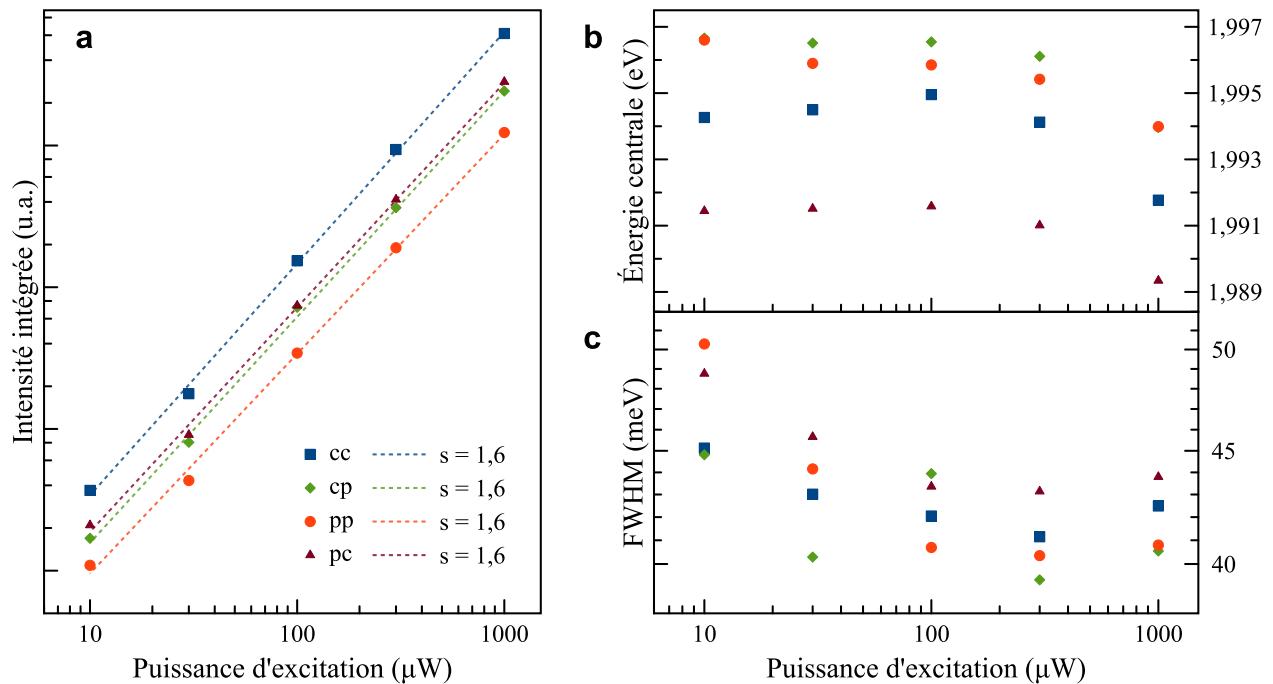


FIGURE 4.11 Évolution des raies mesurées sur la tranche à 300 K en fonction de la puissance d'excitation. **a** Intensité intégrée pour les différentes polarisations en échelle logarithmique, ajustée par des lois de puissance. **b** Énergie centrale des profils lorentziens. **c** FWHM de ces mêmes profils utilisés pour ajuster les données expérimentales.

4.2.2 Température cryogénique

Une fois la température abaissée à 77 K, la PL observée sur la tranche du GaSe révèle une structure spectrale particulièrement riche (figure 4.12). Chaque configuration de polarisation génère un spectre distinct, mettant en lumière la complexité de l’interaction entre polarisation et absorption/émission dans ce matériau. Pour décortiquer ces résultats, il est pertinent de d’abord comparer les caractéristiques communes avec les mesures précédemment analysées.

Premièrement, l’ordre d’intensité absolue des configurations de polarisation reste inchangé : de la plus faible à la plus forte, on retrouve pp, cp, pc, et enfin cc. Cela confirme que l’absorption et l’émission sont largement plus probables lorsque le dipôle électrique est aligné avec l’axe *c* du cristal, ce qui explique cette hiérarchie.

Deuxièmement, un décalage vers le bleu des raies d’émission est observé, similaire à celui constaté pour les mesures en surface, en raison de la contraction du réseau cristallin à basse température. De plus, la position énergétique de chaque configuration conserve un arrangement similaire à celui observé à température ambiante. Ainsi, les combinaisons des polarisations d’excitation/détection cp et pc demeurent respectivement la plus haute et la plus basse en énergie. Toutefois, une inversion subtile est notée entre les configurations pp et cc. Alors qu’à température ambiante, la polarisation cc était à plus basse énergie que pp (tableau 4.2), elles se retrouvent désormais très proches l’une de l’autre, avec un ordre inversé.

Au-delà de ces points communs, de nombreuses différences sont à noter, tant par rapport à l’émission sur la surface qu’à celle de la tranche à 300 K. La différence majeure concerne la modification de la forme des raies d’émission. L’aile de la PL à haute énergie est nettement plus abrupte sur ces nouveaux spectres indépendamment de la configuration étudiée. En effet, les transitions observées jusqu’ici étaient relativement bien ajustées par des profils lorentziens, ce qui n’est plus le cas pour l’émission mesurée sur la tranche à basse température. Les données expérimentales s’accordent mieux avec des profils gaussiens possédant des ailes plus rapidement décroissantes. En remarquant par ailleurs que l’écart énergétique des configurations cp et pc est passé de 5 meV à 300 K à 24 meV désormais, le changement marqué dans le profil des raies peut être attribué à une auto-absorption beaucoup plus intense à basse température, un phénomène qui contraste avec l’absence d’auto-absorption observée à la surface quelle que soit la température.

Par ailleurs, malgré une évolution en température semblable, les valeurs du décalage énergétique valent environ 95 meV, 103 meV, 93 meV et 84 meV pour les configurations cc, cp, pp et pc respectivement, ce qui est supérieur au décalage de 80 meV obtenu sur la surface. Cela se traduit par une énergie d’émission plus élevée sur la tranche que sur la surface à

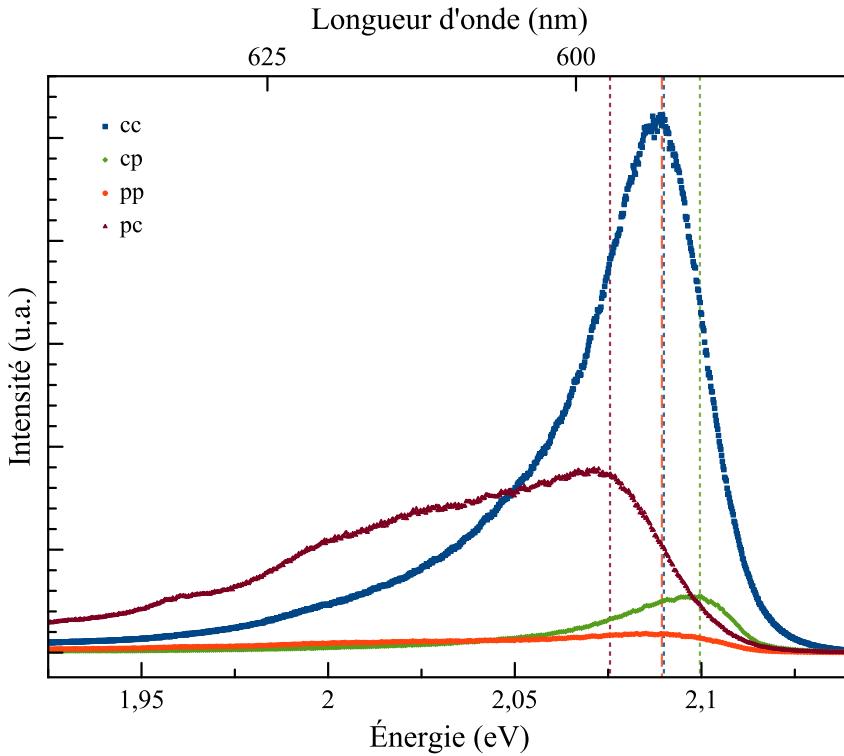


FIGURE 4.12 Spectre du GaSe mesuré sur la tranche à 77 K avec une puissance d'excitation de 1 mW. L'échelle d'intensité lumineuse est absolue. L'énergie centrale de la transition à plus haute énergie des quatre configurations est indiquée par des traits de même couleur.

basse température. Les positions de la transition à plus haute énergie ainsi que sa FWHM sont répertoriées dans le tableau 4.3. Il s'agit d'une deuxième distinction majeure, jamais observée auparavant, indiquant que les transitions détectées sont différentes selon la direction d'observation.

La complexité de l'émission observée sur la tranche persiste lorsque la puissance d'excitation est modifiée (figure 4.13). Comme précédemment, la position des différentes transitions ne varie pas alors que leur intensité relative évolue de sorte à favoriser l'émission à plus basse énergie lorsque la puissance est réduite. Selon la configuration de polarisation, plusieurs nouvelles raies sont discernables autour de 2 eV. Malheureusement, leur position précise est difficile à déterminer en raison de leur largeur importante et de leur proximité. En revanche, les transitions à plus haute énergie ont été analysées en détail, car elles sont essentielles pour caractériser la nature de la BI du GaSe. Ces résultats sont présentés à la figure 4.14.

Tout comme pour la surface, le coefficient s de la loi de puissance augmente lors du passage à des températures cryogéniques. Il y a donc une diminution de l'efficacité des mécanismes de recombinaison radiative. Cependant, cette réduction n'affecte pas les quatre configurations

TABLEAU 4.3 Synthèse des estimations des ajustements par profil gaussien des quatre configurations observées sur la tranche à 77 K avec une puissance d'excitation de 1 mW. Seule la transition à plus haute énergie contenue dans les spectres de chaque configuration est reprise. La FWHM indiquée correspond à un profil gaussien, elle n'est donc pas directement comparable aux valeurs des mesures précédentes.

	Énergie (eV)	FWHM (meV)
cc	2,090	26,2
cp	2,100	20,1
pp	2,089	32,6
pc	2,076	35,6

de polarisation de la même manière. Lorsque l'excitation et l'émission sont orientées selon l'axe c, c'est-à-dire hors du plan, le coefficient s évolue seulement de $s = 1,6$ à $s = 1,7$. Cette variation, peu significative compte tenu du nombre de points utilisés pour l'estimation, indique que cette configuration de polarisation reste significativement plus efficace que dans le cas de la surface à basse température. Ce comportement est lié à l'anisotropie du matériau ainsi qu'aux règles de sélection. La lumière polarisée selon la direction c subit une absorption plus intense dans un premier temps. Ensuite, une fois les paires électron/trou générées, la probabilité d'émettre selon la polarisation c est également supérieure.

En ce qui concerne la position de l'émission d'énergie maximale, elle fluctue d'environ 5 meV sans qu'un comportement cohérent n'émerge (figure 4.14). La position relative des configurations est quant à elle stable. Il est important de noter la proximité entre la raie d'émission correspondant à la polarisation pc sur la tranche et la transition principale détectée sur la surface (figure 4.6). Ainsi, l'émission sur la tranche est systématiquement à plus haute énergie que sur la surface malgré un écart minime, d'où la difficulté d'identifier avec certitude l'origine des émissions en jeu.

Une bande large, centrée en 1,76 eV, est observée pour toutes les configurations de polarisation. Cette énergie est inférieure à celle des défauts observés sur la surface à 300 K. L'évolution de l'intensité intégrée de ce signal, avec un coefficient moyen de $s = 0,7$, indique qu'il s'agit probablement d'émissions liées à des défauts cristallins. Le coefficient inférieur à 1 traduit un phénomène de saturation des défauts et s'accompagne d'un élargissement de la FWHM de 180 meV jusqu'à 260 meV pour la configuration cc lorsque la puissance laser passe de 10 μ W à 1 mW. Ce défaut est donc caractérisé par un grand élargissement inhomogène.

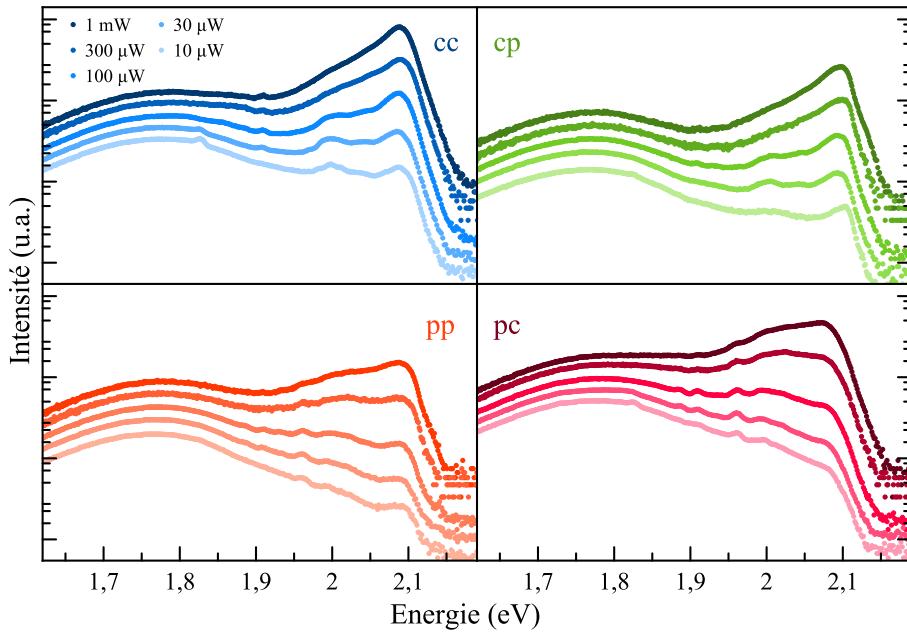


FIGURE 4.13 Spectres du GaSe mesurés sur la tranche à 77 K pour différentes puissances d'excitation. Les échelles d'intensité logarithmiques sont identiques pour les quatre graphes. La croissance rapide de la PL est clairement visible.

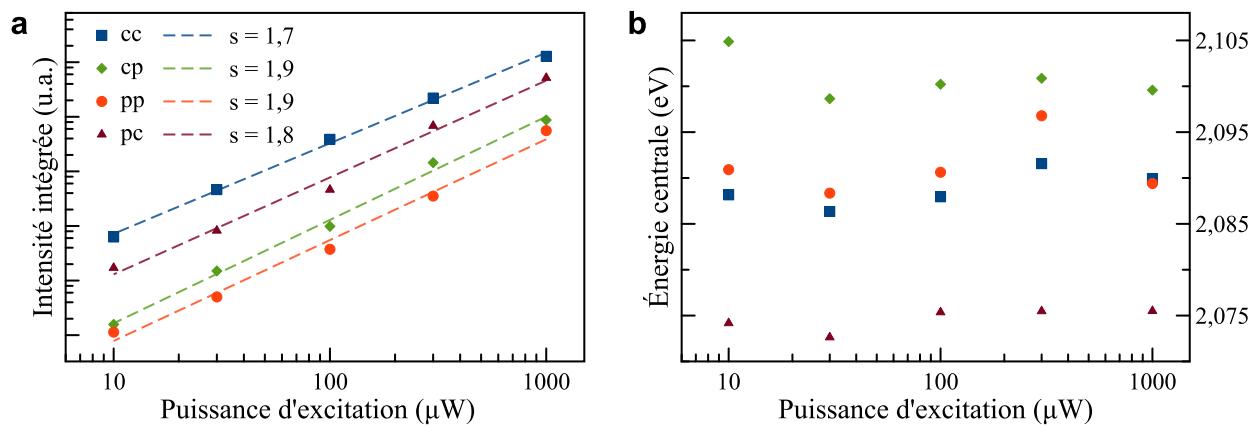


FIGURE 4.14 Évolution des raies mesurées sur la tranche à 77 K en fonction de la puissance d'excitation. Seule la transition à plus haute énergie contenue dans les spectres de chaque configuration de polarisation est reprise ici car son évolution est représentative de l'ensemble du signal. **a** Intensité intégrée pour les différentes polarisations en échelle logarithmique, ajustée par des lois de puissance. **b** Énergie centrale des profils gaussiens.

4.2.3 Variation de température

Sur la tranche, l'évolution en température de l'émission présente également un décalage vers le bleu, caractéristique des semi-conducteurs cristallins. Les spectres mesurés sont illustrés à la figure 4.15. Les points expérimentaux suivent un évolution linéaire de façon satisfaisante à l'exception de la mesure à 125 K. Un examen du spectre correspondant permet de notifier un signal plus intense aux basses énergies dû à des défauts. Ceci est probablement lié à un moins bon focus lors de la mesure. En effet, si le focus est légèrement dévié, il se peut que la zone étudiée soit de moins bonne qualité et donc possède une densité de défauts plus élevée.

La loi empirique de Varshni est réduite en imposant $B = 0 \text{ K}$ pour représenter l'évolution linéaire de l'énergie centrale, cela donne le paramètre :

$$A = 0,44 \text{ meV K}^{-1}$$

dévoilent une évolution plus rapide de l'énergie centrale avec la température comparée à celle observée sur la surface. La différence des coefficients A de la PL obtenue sur la tranche et la surface est significative, soulignant encore une fois la nature intrinsèquement distincte de la configuration de polarisation hors-plan. Elle indique également que les bandes électroniques impliquées dans les différentes transitions évoluent de manière manifestement différente avec la température, ce qui pourrait expliquer les difficultés passées à identifier la nature de la BI du GaSe. Des variations distinctes entre les vallées de la BC compliquent en effet la comparaison des mesures à différentes températures et l'analyse de la structure de bandes du matériau.

Enfin, les mesures à différentes températures offrent un aperçu du changement de profil des raies. L'aile à haute énergie des spectres de la figure 4.15 devient nettement plus abrupte lorsque la température est réduite.

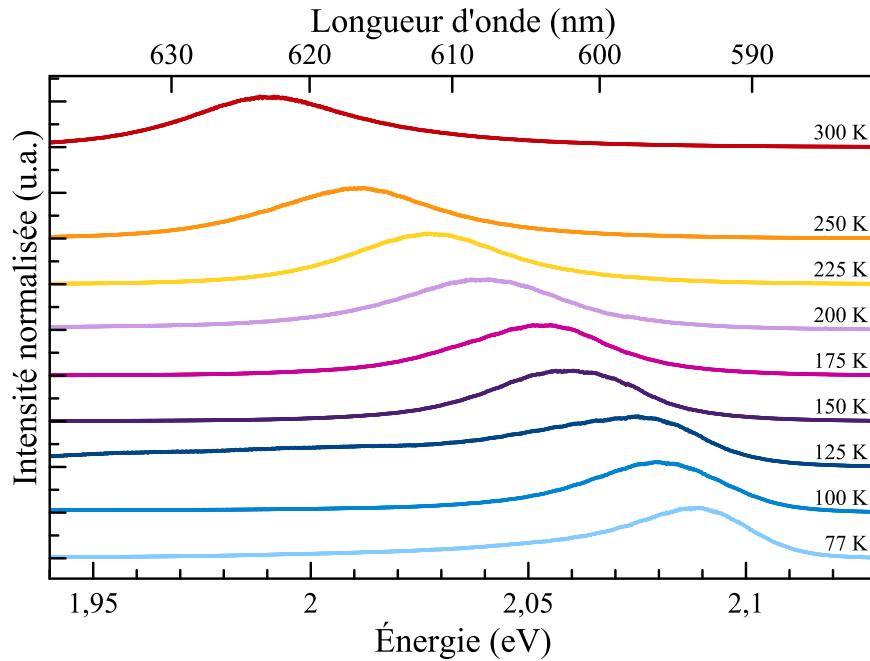


FIGURE 4.15 Spectres du GaSe mesurés sur la tranche pour différentes températures avec 1 mW de puissance d'excitation. Les spectres sont normalisés un à un afin d'observer l'évolution de la position et du profil des raies. Seule la configuration cc est présentée afin d'alléger la figure, l'évolution des autres configurations étant semblable.

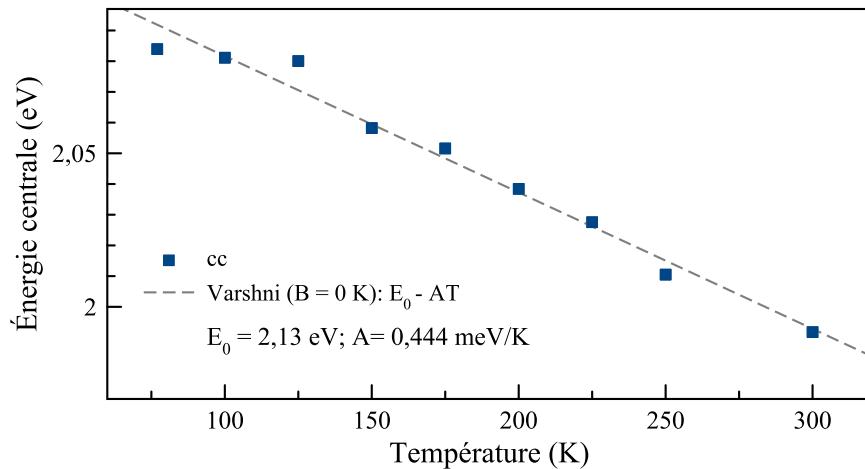


FIGURE 4.16 Énergie centrale du pic à plus haute énergie des spectres mesurés sur la tranche avec une puissance d'excitation de 1 mW en fonction de la température. Seule la configuration cc est présentée afin d'alléger la figure, l'évolution des autres configurations étant semblable. La ligne en traits gris est une régression des données par la loi empirique de Varshni.

4.3 Mesures au bord des échantillons

Après avoir mis en évidence l'anisotropie de la PL du GaSe, il est essentiel d'approfondir l'analyse pour comprendre l'origine de la différence d'énergie entre l'émission mesurée sur la surface et celle observée sur la tranche. Pour ce faire, une première approche consiste à examiner l'émission en bordure de la surface afin de déterminer si elle est semblable à celle de la tranche. Un tel cas signifierait que l'anisotropie n'est pas liée à la direction d'excitation/émission ni à la configuration de polarisation. Elle pourrait plutôt résulter d'un effet lié à la région du cristal examinée. Par exemple, la proximité du bord de l'échantillon pourrait induire un réarrangement local de la structure cristalline, entraînant une modification de la symétrie du réseau. Cela pourrait à son tour altérer la structure des bandes électroniques, augmenter la densité de défauts, et favoriser la formation de divers produits d'oxydation. Ce cas de figure impliquerait que l'émission est de nature extrinsèque. À l'inverse, si la luminescence au bord de la surface reste comparable à celle mesurée loin des bords, cela renforcerait l'idée que l'émission à haute énergie obtenue sur la tranche du GaSe est intrinsèquement liée à la configuration de polarisation.

Dans ce but, des spectres de PL ont été mesurés en différents points de la surface du matériau. Ces points s'étendent depuis une zone hors de l'échantillon (sur le substrat) jusqu'au centre de celui-ci, permettant ainsi d'échantillonner une large région. Cette méthodologie a pour but de vérifier si des émissions similaires à celles observées sur la tranche apparaissent en bordure de la surface, ce qui pourrait indiquer un effet local au bord des échantillons. Un aperçu des résultats obtenus à basse température est illustré à la figure 4.17 pour deux puissances d'excitation. Ces spectres particuliers ont été choisis pour représenter la grande variété des émissions présentes à proximité du bord de la surface.

Ces résultats ne comportant aucune émission à des énergies aussi élevées que celles mesurées sur la tranche, confirment que l'émission suit le deuxième cas de figure : l'émission à haute énergie observée sur la tranche ne relève pas d'un effet local mais, résulte de la configuration géométrique d'excitation et de détection combinée aux configurations de polarisation. Pour mieux visualiser ceci, l'énergie maximale mesurée sur la tranche est indiquée par des traits verts (correspondant à la configuration cp, voir section 4.2.2) sur la figure 4.17. L'apparition occasionnelle d'une raie vers 2,086 eV pour un petit nombre de mesures reste difficile à interpréter. Cependant, il s'agit d'un cas isolé, dont l'énergie est nettement distincte de celle observée sur la tranche en configuration cp. Cette comparaison met clairement en évidence l'impossibilité de retrouver cette émission à haute énergie en surface, soulignant ainsi le caractère unique de la géométrie hors-plan dans le processus de PL.

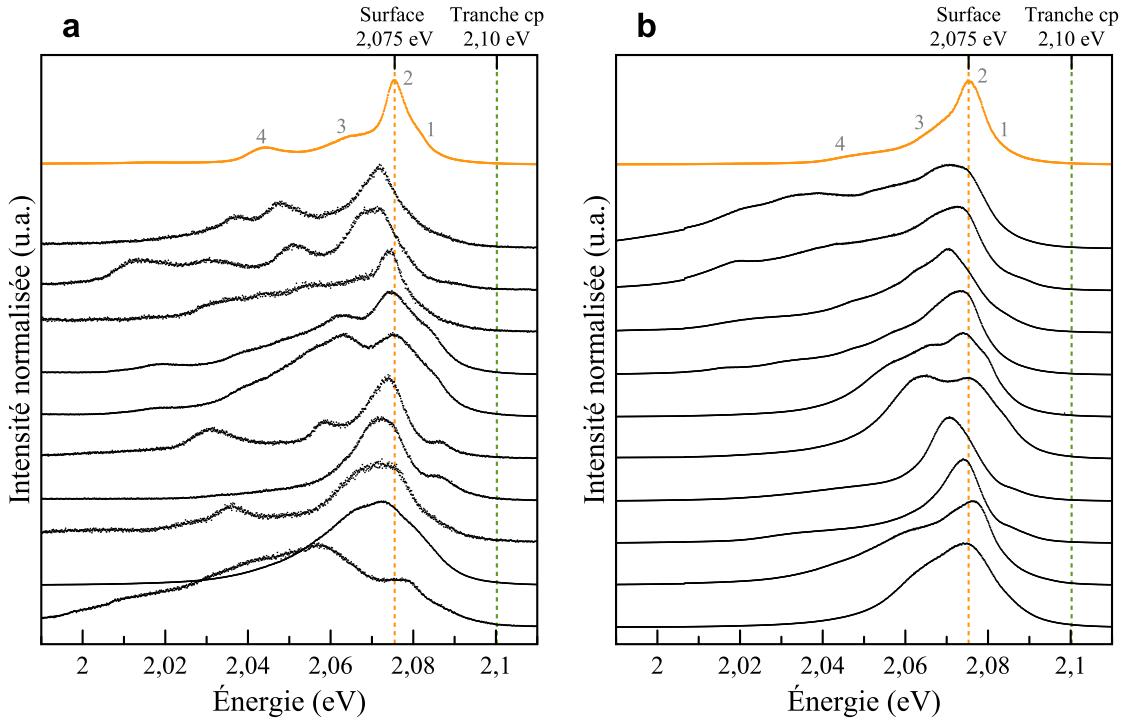


FIGURE 4.17 Spectres du GaSe mesurés au bord de la surface à 77 K pour des puissances d'excitation de 100 μ W (a) et 1 mW (b). Ces spectres sont une sélection représentative de ceux mesurés sur la surface de l'échantillon entre le centre et le substrat. Les points en orange correspondent aux mesures présentées aux sections précédentes pour le centre de la surface. Les traits oranges et verts indiquent la position centrale de l'émission en surface et sur la tranche (pour la configuration d'énergie maximale, cp) respectivement. Les chiffres 1 à 4 désignent les raies précédemment identifiées.

Par ailleurs, les spectres à basse température et faible puissance contiennent un grand nombre de raies supplémentaires à basse énergie. Ces transitions sont toujours visibles à une puissance laser de 1 mW mais de façon moins prononcée et disparaissent complètement à 300 K. Une interprétation possible de ce comportement consiste à attribuer ces transitions à des pièges dans le cristal. Associés à des défauts cristallins, ces pièges sont saturés à forte puissance d'excitation et leur intensité croît moins rapidement que celle de la raie principale à 2,075 eV. Ce comportement est cohérent avec la grande quantité de défauts et états localisés généralement rapportée dans le GaSe à basse température [95, 100].

Ces observations sur la surface à proximité du bord du matériau permettent également de prendre la mesure de l'écart d'énergie entre les spectres sur la surface et la tranche de l'échantillon. La séparation de 25 meV est considérable lorsqu'elle est comparée aux variations observées ici, soulignant encore une fois la singularité des mécanismes d'émission associés à la direction hors-plan du GaSe.

4.4 Géométrie orthogonale

Une deuxième approche entreprise pour investiguer les différences entre les spectres observés sur la surface et sur la tranche, repose sur une géométrie de mesure intermédiaire entre la surface et la tranche. Dans cette géométrie orthogonale, le faisceau laser est incident sur la surface d'un échantillon épais, alors que la luminescence est détectée sur la tranche. De cette façon l'excitation et la détection sont orthogonales l'une à l'autre. Les configurations de polarisation possibles sont pc et pp étant donné que l'excitation se fait selon l'axe c , perpendiculaire à la surface du cristal. Cette mesure est réalisée sur le coin d'un échantillon épais dont la surface a préalablement été préparée par exfoliation afin d'obtenir une zone plane et propre proche de la tranche. Un schéma de la mesure est présenté ci-dessous.

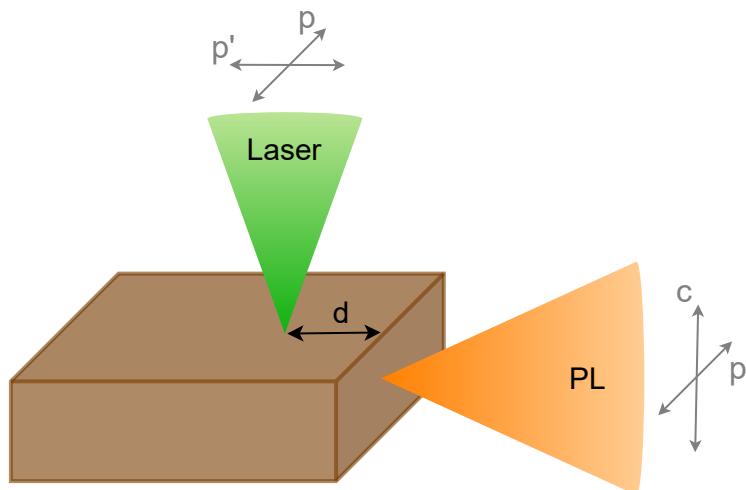


FIGURE 4.18 Schéma de la géométrie orthogonale. L'échantillon épais de GaSe est excité sur la surface par le faisceau laser polarisé selon p/p' . L'émission est détectée après avoir parcourue une distance d dans le matériau. La polarisation de détection peut être orientée selon c ou p .

Les résultats de cette mesure orthogonale sont indiqués à la figure 4.19. Contrairement aux observations réalisées sur la tranche, le signal mesuré est isotrope en polarisation. Ce constat semble étonnant puisqu'il ne devrait pas y avoir de distinction entre une excitation par la surface ou par la tranche. Cependant, le paramètre différent dans ces deux dispositions est la profondeur de l'excitation dans le matériau par rapport à la tranche (distance d sur le schéma 4.18). Lorsque l'excitation se fait depuis la surface, la profondeur peut être beaucoup plus importante selon la position du point focal par rapport au bord de l'échantillon. Le couvercle du cryostat empêche de mesurer précisément cette distance ; une estimation suggère qu'elle se situe entre $100\text{ }\mu\text{m}$ et 1 mm . Ainsi, la distance à parcourir par la lumière émise après

excitation du matériau est bien plus grande dans le cas de ces mesures comparativement avec celle des mesures sur la tranche où cette distance est limitée à la profondeur de pénétration du faisceau laser dans le GaSe. Ces éléments laissent penser que l'émission détectée pourrait être la fraction qui n'a pas été entièrement absorbée par auto-absorption dans le matériau entre la région excitée et la tranche de l'échantillon. Cela expliquerait également pourquoi l'émission est mesurée à si basse énergie.

Une expérience semblable où la luminescence est observée sur la surface même à une position espacée de la région d'excitation indique un résultat similaire et attribue le décalage vers le rouge à l'auto-absorption [101]. En revanche, les distances parcourues dans le matériau n'étant que de quelques centaines de microns, l'auto-absorption provoque un décalage moindre que celui observé dans cette géométrie orthogonale. De plus, la luminescence émise après auto-absorption est différente selon la polarisation étudiée contrairement aux mesures présentées ici.

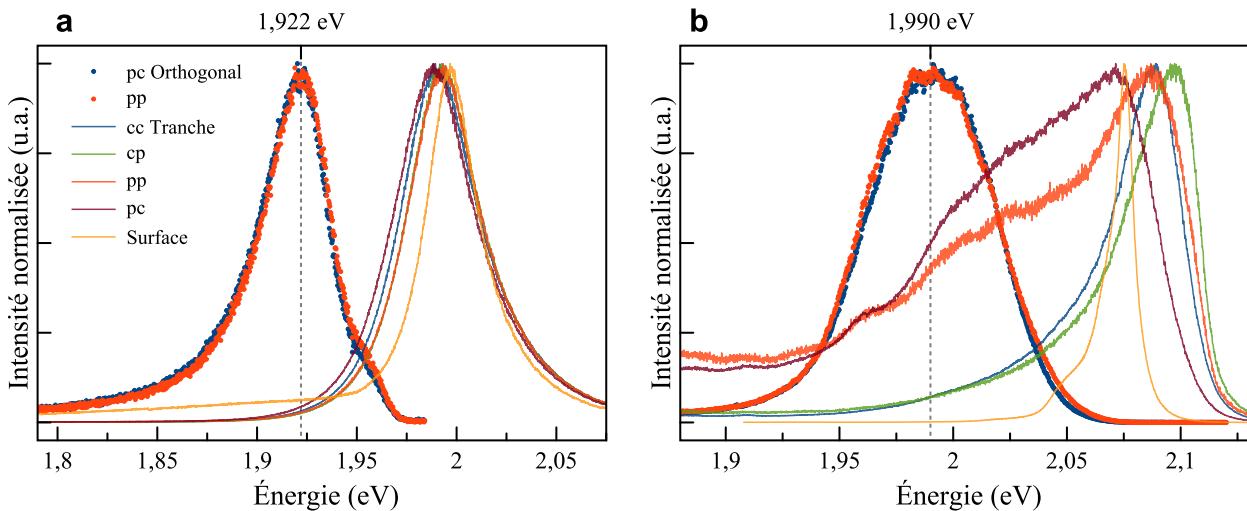


FIGURE 4.19 Spectres du GaSe en géométrie orthogonale à 300 K (a) et 77 K (b) avec 3 mW de puissance d'excitation. Les mesures précédentes sur la tranche et la surface du GaSe pour une puissance d'excitation de 1 mW sont ajoutées pour faciliter la comparaison. La ligne en traits gris indique la position centrale de l'émission orthogonale.

Cependant, cette hypothèse d'auto-absorption est difficile à concilier avec l'absence apparente d'anisotropie dans les spectres. En effet, la lumière polarisée selon l'axe c devrait être plus fortement absorbée, entraînant une intensité plus faible dans la configuration pc par rapport à la configuration pp. Cette contradiction souligne la nécessité de considérer d'autres facteurs ou de raffiner les hypothèses pour expliquer ce comportement.

Par ailleurs, l'évolution de l'énergie d'émission lors du changement de température présente

une variation de seulement 68 meV, soit $\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0,31 \text{ meV K}^{-1}$. Cette évolution diffère à la fois de celle observée sur la tranche et de celle mesurée sur la surface. À une température de 300 K, l'écart d'énergie entre l'émission en géométrie orthogonale et celle de la surface ou de la tranche est de 76 meV et 70 meV, respectivement. Cet écart augmente à 77 K, atteignant 85 meV pour la surface et entre 86 meV et 110 meV selon les configurations de polarisation sur la tranche. Ces variations n'aident pas à associer la mesure orthogonale avec la mesure sur la surface ou la tranche. Cependant, cette géométrie expérimentale pourrait s'avérer très puissante dans l'étude de l'auto-absorption, à condition de maîtriser la distance entre la région excitée et le bord de l'échantillon (d sur la figure 4.19). En effectuant des mesures de PL en fonction de cette distance d , il serait possible de mieux caractériser le phénomène d'auto-absorption et, potentiellement, de le minimiser en rapprochant la région excitée du bord de l'échantillon.

4.5 Photoluminescence résolue dans le temps

Les mesures de PL en régime stationnaire ont permis d'apporter de nouveaux éléments à l'étude du GaSe, sans pour autant qu'une interprétation définitive de la nature exacte de la BI du GaSe ne s'impose. La complexité de la structure de bandes du matériau exige une analyse approfondie et complète pour déceler le moindre indice quant à la nature exacte de la BI. C'est seulement en combinant tous les indices disponibles grâce à plusieurs méthodes d'observation que la question de la BI pourra être adressée de façon convaincante. La caractérisation temporelle de la luminescence peut ainsi apporter une dimension supplémentaire à l'examen entrepris jusqu'ici. Dans cette optique, la méthode TCSPC a été mise en œuvre pour mesurer le temps de décroissance caractéristique de la PL. L'émission observée dans les deux directions d'excitation/détection combinées aux différentes configurations de polarisation accessibles peut alors être résolue temporellement. Cette approche complète les observations en régime stationnaire en permettant d'associer des durées de vie spécifiques aux transitions identifiées, tout en offrant des indices supplémentaires sur la dynamique des porteurs de charge dans le GaSe.

Dans cette section, les résultats des mesures de PL résolue dans le temps sont présentés et analysés. Les expériences sont réalisées à température ambiante sur la surface et sur la tranche dans un premier temps. Ensuite, pour approfondir l'étude des différences entre ces deux géométries, des mesures sont effectuées à basse température, où l'émission observée sur la tranche diverge nettement de celle sur la surface. L'influence des configurations de polarisation et de la puissance d'excitation est analysée, ainsi que la variation du temps de décroissance en fonction de l'énergie de la transition observée.

4.5.1 Temps de vie sur la surface à température ambiante

L'émission observée sur la surface étant identique pour les quatre configurations de polarisation, les porteurs de charge semblent suivre les mêmes mécanismes de recombinaison. Ceci se vérifie pour la décroissance du signal lumineux, où les histogrammes de comptes obtenus pour chaque configuration de polarisation se superposent très bien. L'un d'entre eux est affiché à la figure 4.20. La décroissance exponentielle est clairement reconnaissable et son ajustement indique un temps de vie de l'ordre de $\tau_{surface}(300\text{ K}) = 4,55\text{ ns}$. Cependant, cette valeur à elle seule n'est pas suffisante pour déterminer la nature de la BI du GaSe car elle correspond à un temps de recombinaison ni particulièrement court ni particulièrement long. Elle prend tout son sens en comparaison avec les temps de vie obtenus dans d'autres conditions expérimentales.

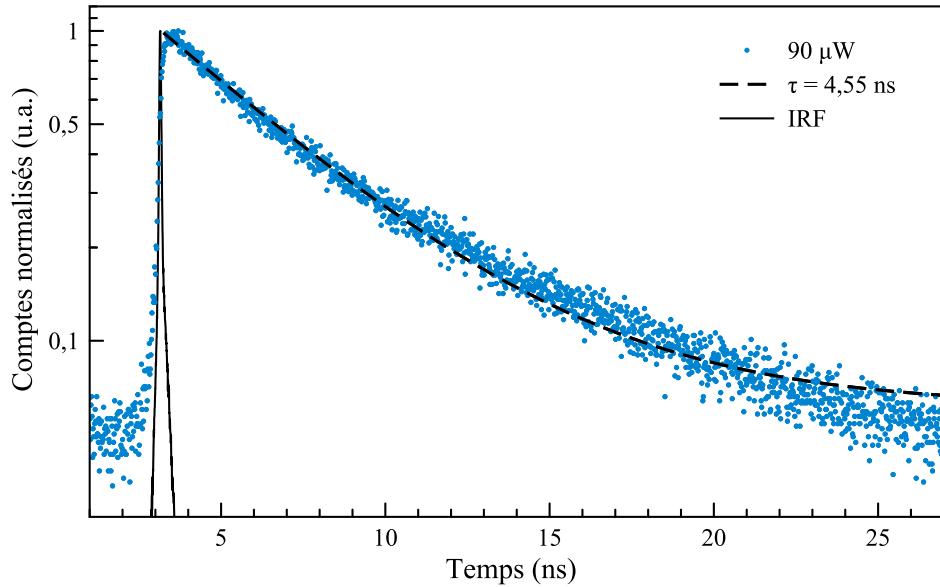


FIGURE 4.20 Histogramme de décroissance de la PL émise à 1,998 eV mesuré sur la surface à 300 K avec une puissance moyenne d'excitation de 90 μW . L'IRF du montage et la courbe d'ajustement par une exponentielle décroissante sont indiquées en noir. La valeur du temps de vie extraite est de $\tau_{\text{surface}}(300 \text{ K}) = 4,55 \text{ ns}$.

Ces mesures résolues dans le temps sont ensuite réalisées en filtrant la PL du GaSe en plusieurs positions spectrales allant de 595 nm (environ 2,084 eV) à 635 nm (environ 1,952 eV) avec une largeur spectrale de $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$. Quelques mesures sont illustrées à la figure 4.21. Tous les spectres analysés montrent le même temps de décroissance, confirmant que le spectre mesuré sur la surface à température ambiante est bien constitué d'une transition unique centrée autour de 1,998 eV.

Enfin, l'impact de la puissance d'excitation est étudié. Une légère augmentation du temps de vie est observée à mesure que la puissance augmente. Ce phénomène semble mener à une valeur asymptotique du temps de vie de $\tau_{\infty} = 4,57 \text{ ns}$, comme illustré à la figure 4.22. Une explication possible de ce phénomène réside dans l'influence des piéges et défauts sur les mécanismes de recombinaison. À faible puissance d'excitation, leur contribution à l'émission totale est plus importante et tend à réduire la valeur du temps de vie extraite. Cet impact se réduit progressivement lorsque la puissance augmente et le temps de décroissance propre au mécanisme de recombinaison radiative des porteurs de charge libres se démarque. Cette interprétation met l'accent sur l'importante contribution des défauts aux mesures de PL.

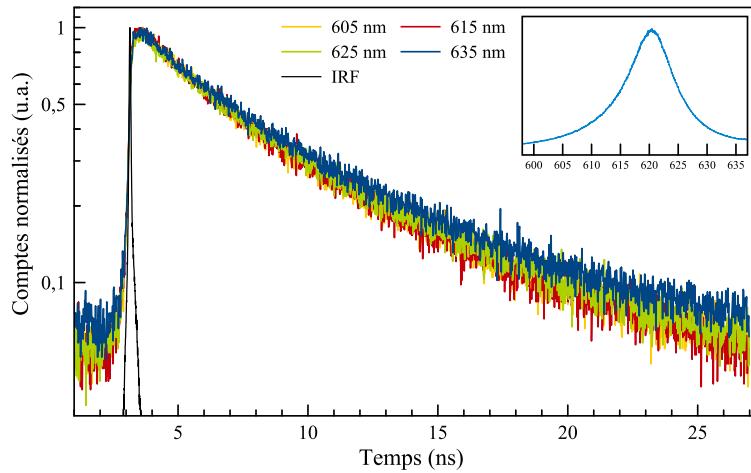


FIGURE 4.21 Histogramme de décroissance de la PL mesuré sur la surface à 300 K avec une puissance moyenne d'excitation de 50 μW pour différentes positions spectrales. L'IRF est indiquée en noir. Le spectre de PL correspondant est affiché avec une échelle en longueur d'onde pour plus de clarté.

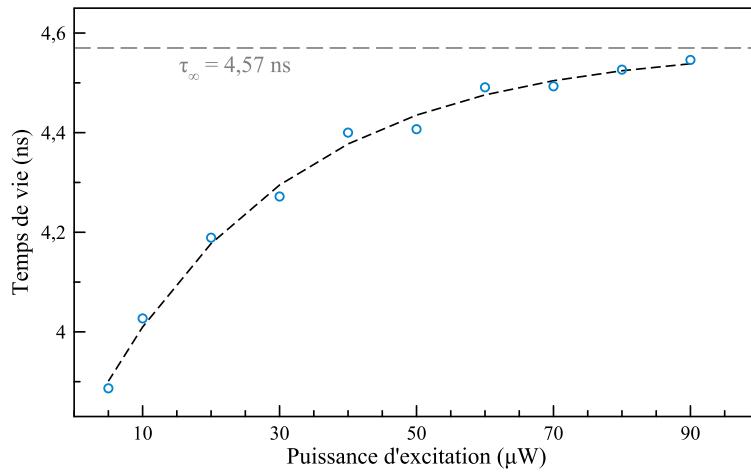


FIGURE 4.22 Évolution de l'estimation du temps de vie en fonction de la puissance d'excitation pour les histogrammes mesurés sur la surface à 300 K. La ligne en traits noirs est une régression des données par la loi asymptotique $\tau(P_{ex}) = \tau_\infty(1 - e^{-c(P_{ex} - P_0)})$, où $\tau_\infty = 4,57 \text{ ns}$.

4.5.2 Temps de vie sur la tranche à température ambiante

La même mesure effectuée sur la tranche du matériau révèle un temps de vie significativement plus court, comme illustré à la figure 4.23. En effet, les quatre configurations de polarisation montrent une décroissance exponentielle caractérisée par un temps de vie court, τ_1 , variant de 170 ps à 380 ps. Ces valeurs suggèrent un processus de recombinaison plus rapide sur la tranche par rapport à celui observé lors des mesures effectuées sur la surface du GaSe. Afin de vérifier que ces résultats sont représentatifs de l'ensemble des énergies présentes dans le spectre d'émission, des mesures ont été répétées en appliquant différents filtrages en longueur d'onde. Les temps de vie extraits sur la tranche demeurent constant pour des énergies allant de 1,96 eV à 2,02 eV confirmant que la raie est associée à un mécanisme unique de recombinaison.

Par ailleurs, les différentes configurations de polarisation donnent lieu à des temps de vie distincts. Comme attendu, la polarisation cc présente le temps de vie le plus court, ce qui s'explique par une probabilité de transition élevée. À l'opposé, la configuration pp affiche un temps de vie plus long, reflétant un signal davantage influencé par des mécanismes lents. Ces observations soulignent l'impact crucial de l'orientation de polarisation sur les dynamiques de recombinaison.

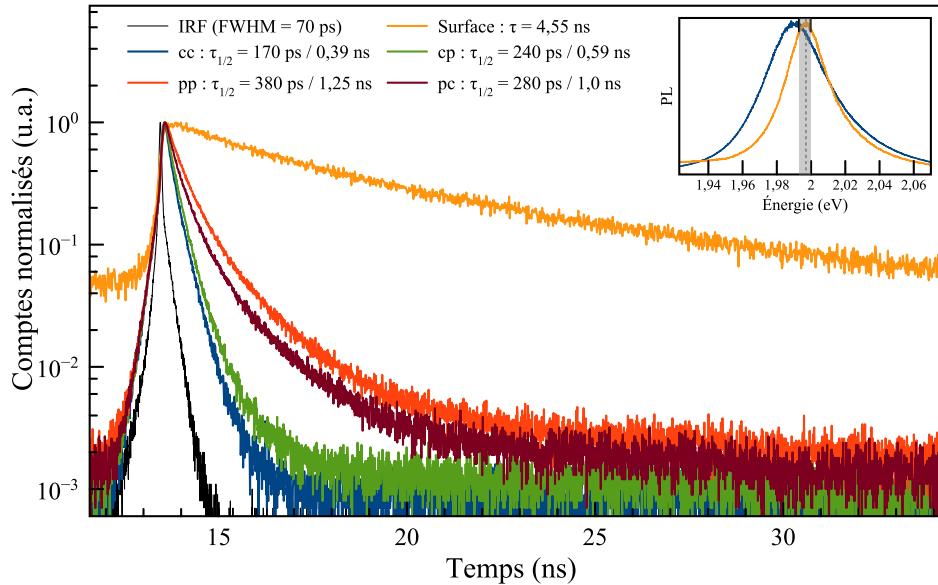


FIGURE 4.23 Histogramme de décroissance de la PL émise à 1,998 eV mesuré sur la tranche à 300 K. L'IRF du montage est indiquée en noir ainsi que la mesure effectuée sur la surface. Les valeurs de temps de vie extraits sont définies dans la légende en utilisant un modèle à deux décroissances exponentielles. Les spectres de PL correspondants sont affichés pour plus de clarté. La région grise coïncide avec la plage spectrale filtrée.

4.5.3 Temps de vie à basse température

À une température de 77 K, les spectres mesurés sur la tranche et la surface se différencient clairement, révélant des transitions distinctes. Afin de compléter ces observations spectrales, l'étude du comportement temporel de l'émission dans ces conditions offre une perspective précieuse pour mieux comprendre la nature exacte des transitions optiques impliquées. La figure 4.24 présente la décroissance de la PL mesurée sur la surface et la tranche à température cryogénique. Chaque émission a été analysée en filtrant les signaux à leurs énergies centrales respectives, représentées par des traits de couleur correspondants sur les spectres. De plus, le signal collecté sur la surface a également été filtré à l'énergie centrale de la raie 1 (voir tableau 4.1).

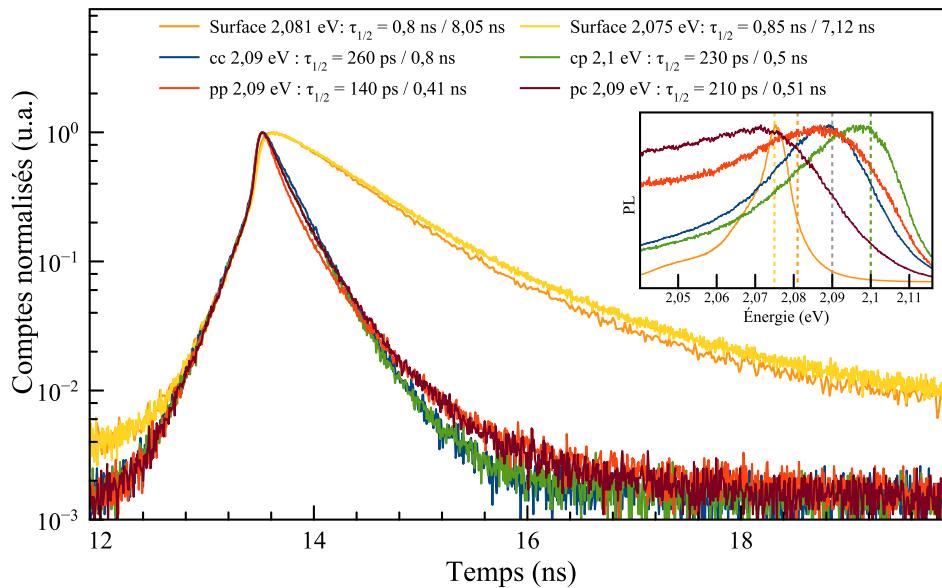


FIGURE 4.24 Histogramme de décroissance de la PL mesuré sur la surface et la tranche à 77 K. Les valeurs de temps de vie extraites sont définies dans la légende en utilisant un modèle à deux décroissances exponentielles. Les spectres de PL correspondant sont affichés ainsi que l'énergie filtrée pour chaque configuration.

Cette analyse résolue temporellement révèle des temps de vie nettement distincts entre la surface et la tranche. Les transitions optiques situées à des énergies plus élevées, à partir de 2,09 eV et au-delà, présentent une décroissance caractéristique beaucoup plus rapide, indiquant une recombinaison particulièrement efficace pour ces transitions. En revanche, les émissions observées sur la surface, notamment à 2,075 eV et 2,081 eV, se distinguent par des temps de vie plus longs, reflétant un processus de recombinaison différent.

Il est également remarquable que les temps de vie mesurés pour les différentes configurations

de polarisation soient similaires. Cela indique qu'il s'agit de la même transition optique, observée sous des orientations différentes. Cette transition subit toutefois des degrés variés d'auto-absorption en fonction des polarisations d'excitation et d'émission. En outre, les raies 1 et 2 détectées sur la surface présentent des comportements de décroissance similaires, suggérant qu'elles proviennent de mécanismes liés à une même bande électronique.

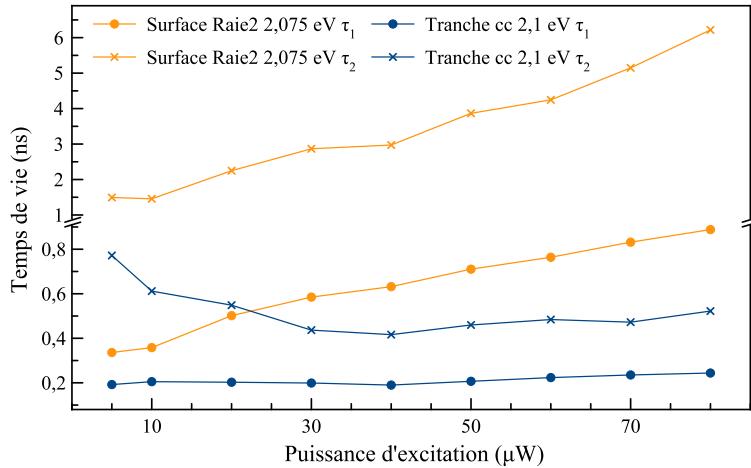


FIGURE 4.25 Évolution des temps de vie τ_1 et τ_2 en fonction de la puissance d'excitation pour les histogrammes mesurés sur la surface et la tranche en configuration cc à 77 K. Les points ronds indiquent le temps de vie de la décroissance rapide (τ_1) tandis que les croix correspondent à la composante lente (τ_2) des histogrammes.

L'évolution du temps de vie en fonction de la puissance d'excitation a également été étudiée, révélant des comportements distincts selon les cas. Sur la surface, la transition observée à 2,075 eV présente une augmentation du temps de vie avec la puissance d'excitation, tant pour la composante rapide de décroissance, τ_1 , que pour la contribution lente, τ_2 . En revanche, sur la tranche, le temps de vie de la transition en configuration cc reste constant malgré l'augmentation de la puissance d'excitation. Cette différence de comportement met en évidence des mécanismes de recombinaison distincts selon la géométrie et les conditions de mesure.

4.6 Discussion des résultats

Les mesures réalisées dans le cadre de ce travail fournissent des informations diverses pouvant apporter des indices sur la nature de la structure de bandes du GaSe. Compte tenu de leur complexité et de leur richesse, une explication exhaustive des résultats est hors de portée. Néanmoins, certaines pistes de réponse sont proposées ci-dessous. Ces interprétations s'appuient sur une confrontation entre la littérature scientifique existante et les résultats présentés ici.

Le tableau 4.4 présente les valeurs de l'ensemble des grandeurs physiques mesurées dans ce travail. Ces valeurs proviennent d'ajustements effectués entre les données expérimentales et des modèles théoriques adaptés : profils lorentziens/gaussiens pour l'énergie centrale et la FWHM, régressions linéaires pour les coefficients s et A ainsi que des courbes exponentielles décroissantes pour le temps de vie court τ_1 .

Pour évaluer la pertinence des valeurs obtenues et interpréter les écarts observés en fonction des configurations de mesure, l'incertitude expérimentale liée au montage est rappelée. La validité des ajustements est vérifiée en estimant l'écart type des courbes de régression. Par exemple, l'erreur sur la position centrale reste inférieure à 0,4 meV. Cette précision permet de confirmer la significativité des décalages en énergie mesurés, qu'il s'agisse de transitions au sein d'un même spectre ou de comparaisons entre les transitions de la surface et de la tranche.

TABLEAU 4.4 Synthèse des données expérimentales présentées dans ce chapitre pour chaque mesure. L'incertitude liée au montage est rappelée ainsi que la borne supérieure des écarts types des ajustements numériques.

	300K					77 K				
	E (eV)	FWHM (meV)	s	τ_1 (ns)	A (meV/K)	E (eV)	FWHM (meV)	s	τ_1 (ns)	
Surface	1	1,998	32,5	1,5	4,55	0,34	2,081	4,9	2	0,85
	2						2,075	5,2	2,2	0,8
	3						2,063	17,9	2	
	4						2,045	9,4	1,9	
Tranche	cc	1,995	41,3	1,6	0,17	0,44	2,090	26,2	1,7	0,26
	cp	1,997	39,3		0,24		2,100	20,1	1,9	0,23
	pp	1,996	40,7		0,38		2,089	32,6	1,9	0,14
	pc	1,992	43,4		0,28		2,076	35,6	1,8	0,21
Orthogonal		1,922	36,4			0,31	1,990	65,5		
Δ montage		0,1 meV	/	/	70 ps	/	0,1 meV	/	/	70 ps
Δ ajustement		0,2 meV	0,3	0,03	10 ps	0,02	0,4 meV	0,5	0,06	10 ps

Les coefficients s et A sont également déterminés avec une incertitude faible, ce qui renforce la fiabilité des écarts observés. Cela permet de conclure qu'ils reflètent bien des effets physiques réels, et non des variations dues au montage expérimental ou à des approximations dans les ajustements successifs ayant conduit à leur détermination. En dépit de la complexité des étapes nécessaires pour fixer s et A , l'ajustement final s'avère robuste, avec des incertitudes minimales.

Ces précautions méthodologiques assurent ainsi la validité des observations et la solidité des discussions qui en découlent. Grâce à l'estimation de l'erreur associée à chaque valeur, il devient possible d'analyser les résultats avec rigueur et d'en tirer des conclusions fiables.

Pour revenir à la discussion des points mis en lumière dans ce travail, il est clair que l'émission observée grâce à l'orientation hors plan, rendue accessible par des mesures sur la tranche du matériau, est de nature différente que l'émission sur la surface. Les énergies d'émission à basse température démontrent explicitement la distinction entre les deux configurations. Grâce aux mesures au bord d'échantillon de surface, la reproductibilité et la consistance de cette différence d'énergie ont été assurées. Plusieurs autres éléments confirment le constat d'une origine d'émission distincte. Notamment, l'évolution en température (représentée par le coefficient $A = -\frac{\Delta E}{\Delta T}$), l'augmentation de l'intensité avec la puissance d'excitation (quantifiée par l'exposant s), la largeur des transitions ou encore les temps de vie sont nettement différents sur la tranche par rapport à la surface (voir tableau 4.4).

Une fois pris acte de cette démarcation, il est utile de se rappeler les propositions faites pour la BC et la BV du GaSe. En particulier, les règles de sélection stipulent que les transitions optiques directes en Γ et indirectes entre M et Γ sont uniquement autorisées pour une configuration où $\mathbf{E} \parallel c$. Ces règles s'appliquent également aux excitons libres sous les minima direct et indirect de la BC. Ainsi, les mesures sur la tranche devraient faire apparaître la transition optique directe et indirecte ainsi que la recombinaison radiative de leur exciton libre. La transition directe est plus probable puisqu'elle ne nécessite pas la création ou l'annihilation de phonons. En mettant cela en lien avec la forte auto-absorption observée sur la tranche pour les configurations cc et pc, il devient possible d'envisager que la BI directe soit située à une énergie légèrement supérieure à celle de la transition détectée. La proximité de cette transition directe, particulièrement favorable, expliquerait l'intensité de l'auto-absorption et les décalages vers le rouge qu'elle provoque. Ainsi, la BI directe du GaSe se situe autour de 2,12 eV à 77 K, 20 meV au-dessus de la transition mesurée due aux excitons libres directs. Cette interprétation est partagée par plusieurs groupes de recherche [94, 102].

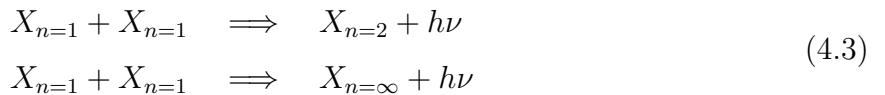
Cette hypothèse permet de rendre compte de l'efficacité plus élevée de l'émission polarisée hors-plan par rapport aux autres configurations. Cette efficacité accrue se traduit par un

TABLEAU 4.5 Synthèse des estimations des intensités intégrées des transitions dominantes pour chaque mesure à 300 K et 77 K. Les valeurs sont normalisées par l'intensité intégrée obtenue sur la surface à température ambiante. Toutes les valeurs sont issues de mesures faites avec 1 mW de puissance laser sauf pour la mesure en géométrie orthogonale à 300 K qui a été réalisée à une puissance de 3 mW. L'intensité de cette mesure est divisée par trois afin de la comparer aux autres données. L'intensité émise dans cette géométrie évoluant probablement de façon superlinéaire avec la puissance d'excitation, la valeur reprise ici est une borne supérieure.

	Surface	Tranche			Orthogonal
		cc	cp	pp	
300 K	1	92	36	18	42
77 K	128	538	64	26	282

exposant s moins élevé. L'intensité émise est également beaucoup plus élevée pour la configuration cc sur la tranche. Ceci est répertorié au tableau 4.5 avec les intensités lumineuses des différentes mesures. Par ailleurs, la valeur du coefficient A observée sur la tranche est proche des valeurs disponibles dans la littérature [95, 103, 104]. Dans ces recherches, la transition est associée à la recombinaison radiative de l'exciton libre direct également.

Concernant la surface, une interprétation répandue consiste à affirmer que les collisions entre excitons ou avec des porteurs de charge libres brisent les règles de sélection pour la recombinaison de l'exciton direct [30, 102]. Il est alors tentant d'attribuer l'émission visible à 77 K à des collisions entre excitons dans leur état fondamental résultant en l'émission d'un photon par les mécanismes suivants :



où X_n \equiv exciton direct de nombre quantique n ,

h \equiv constante de Planck,

ν \equiv fréquence du photon émis lors de la collision.

L'émission du photon s'accompagne du changement d'état d'un exciton et annihilation de l'autre. Le photon émis possède une énergie inférieure à celle de l'état fondamental de l'exciton, l'écart correspondant à l'énergie nécessaire pour que l'exciton passe de l'état fondamental à un état excité ($n = 2$) ou à l'état dissocié ($n = \infty$, où l'exciton se sépare en un électron et un trou libres). Dans le cas du GaSe, il est établi que l'énergie de liaison de l'exciton direct est de 20 meV [105]. Cela implique qu'une collision excitonique peut émettre un photon dont

l'énergie est décalée de 15 meV sous celle de l'exciton $X_{n=1}$ pour une transition vers $n = 2$, ou de 20 meV dans le cas d'une dissociation complète.

L'attribution des raies 1 et 2 sur la surface à 77 K aux collisions (4.3) est basée sur l'observation de la pente $s = 2$ typique des phénomènes nécessitant deux excitons. Un autre argument est l'observation de l'écart entre ces deux raies très proche des 5 meV prédit pour les collisions mentionnées ci-dessus. Cette hypothèse placerait l'exciton direct $X_{n=1}$ à environ 2,096 eV et la BI directe à 2,116 eV. Ces valeurs sont cohérentes avec l'attribution de l'émission hors-plan à la recombinaison de l'exciton libre direct.

Un autre argument en faveur de cette explication repose dans l'évolution de l'intensité en fonction de la température. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique des porteurs de charges se rapproche de l'énergie de dissociation des excitons. Ceux-ci sont donc moins nombreux, laissant place progressivement aux porteurs libres. L'intensité des transitions issues des collisions excitoniques diminue donc lorsque la température augmente. Ce comportement est observé pour la raie 2 mesurée sur la surface (la raie 1 n'étant plus perceptible à température ambiante).

Malgré ces indications, plusieurs points sont en désaccord avec cette hypothèse. D'abord, s'il devait s'agir de collisions entre excitons directs, l'intensité devrait croître deux fois plus rapidement que l'émission provenant des excitons directs. Or, le coefficient s de la surface ne vaut qu'au plus 2,2, ce qui est bien loin du double de la valeur obtenue sur la tranche, $s = 1,7 - 1,9$. Ensuite, si l'émission observée sur la tranche à basse température est bien liée à la BI directe, l'évolution en température des photons émis par collisions excitoniques sur la surface devrait être identique. Ces deux points sont suffisamment convaincants pour mettre en doute cette piste.

Face à l'évolution en température nettement différente entre la surface et la tranche et la lenteur des mécanismes de recombinaison radiative pour une polarisation orientée dans le plan, il est naturel d'associer ces deux émissions à des bandes électroniques distinctes. Les transitions optiques analysées pourraient ainsi être attribuées à deux bandes, chacune étant impactée différemment par les variations de température. Dans cette hypothèse, l'émission observée sur la surface, caractérisée par un exposant s plus élevé et une intensité lumineuse bien inférieure à celle de la tranche, pourrait correspondre à la BI indirecte. Une explication similaire a déjà été proposée par *Usman et al.*, mais ils situent le minimum indirect de la BC au-dessus du minimum direct [95]. Malgré cette différence, il est intéressant de remarquer qu'ils observent les mêmes évolutions en température de l'énergie pour l'émission sur la surface (BI indirecte selon eux) et sur la tranche (BI directe sous l'indirecte d'après leur structure de bandes). L'attribution de l'émission mesurée sur la surface à la BI indirecte,

nécessite cependant de supposer une modification des règles de sélection entre les transitions indirectes et directes, expliquant pourquoi chacune se manifeste spécifiquement sur la surface ou sur la tranche. Cela pourrait se produire pour un cristal formé d'un mélange des polytypes ϵ et γ car leurs règles de sélection sont distinctes.

Finalement, d'autres éléments de preuve sont nécessaires pour trancher en faveur de l'une ou l'autre proposition. Des mesures de temps de vie plus complètes permettraient d'élucider le type de bande en indiquant des phénomènes beaucoup plus rapides dans un cas particulier. Par ailleurs, il est important de rappeler que ces pistes ne sont que deux possibilités parmi d'autres. Le GaSe étant un matériau aux propriétés physiques remarquablement complexes et diversifiées, toute tentative d'interprétation approfondie reste délicate et sujette à caution.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

5.1 Synthèse des travaux

Ce mémoire apporte des éléments de réponse concernant la structure de bandes du GaSe par une analyse approfondie de sa PL. Une approche innovante, basée sur une géométrie de mesure explorant la tranche des échantillons, permet de mettre en lumière l'anisotropie du dipôle d'émission propre à ce matériau. L'étude systématique de l'impact de la polarisation d'excitation et d'émission est complétée par l'analyse des variations induites par la température et la puissance d'excitation, dans le but d'identifier les mécanismes des transitions optiques détectées.

Les résultats les plus significatifs de ce travail résident dans la mise en évidence d'un décalage énergétique marqué entre les émissions polarisées dans le plan et hors-plan, particulièrement prononcé à basse température. Cette observation est corroborée par des comportements distincts en fonction de la température et de la puissance d'excitation pour chaque composante spectrale. Ces différences substantielles suggèrent une origine distincte des transitions optiques selon leur polarisation. En particulier, l'énergie de la BI directe du matériau est déterminée à 77 K et vaut 2,12 eV.

L'examen critique du profil spectral de l'émission mesurée sur la tranche du cristal révèle l'importance du rôle de l'auto-absorption dans le GaSe. Cela donne un indice précieux dans l'identification de la transition directe. Ce phénomène n'étant pas observé sur la surface d'échantillons minces, il souligne les distinctions entre les mesures sur la surface et sur la tranche. Cela montre également l'utilité de cette nouvelle géométrie de mesure et son potentiel pour explorer les matériaux 2D sous un nouvel angle.

Ces investigations sont élargies par deux séries de mesures destinées à faciliter l'identification des mécanismes de recombinaison concernés. La première série d'analyses consiste à cartographier la photoluminescence le long du bord des échantillons minces. Ces mesures permettent de confirmer la nature intrinsèque des émissions observées sur la tranche du cristal. La seconde série exploite une nouvelle géométrie expérimentale, où la luminescence est détectée sur la tranche tandis que l'excitation est réalisée en surface. Cette géométrie souligne l'impact de l'auto-absorption sur les spectres mesurés sans pour autant pouvoir rapprocher ses résultats de l'une ou l'autre configuration précédente.

Enfin, le temps de décroissance caractéristique de la PL est abordé grâce à la méthode TCSPC. Une différence importante est constatée entre les taux de recombinaison radiative selon la

polarisation de l'excitation et de la lumière émise. Les temps de vie sensiblement distincts confirment l'efficacité supérieure de la transition polarisée hors-plan, tandis que le mécanisme d'émission dans le plan se révèle être peu probable. Ce deuxième point mène à la proposition d'une BI indirecte ayant des règles de sélection distinctes.

5.2 Limitations et améliorations futures

Les mesures réalisées dans ce travail, bien que nombreuses, restent incomplètes. Plusieurs limitations ont été rencontrées, certaines découlant des contraintes imposées par le montage expérimental, tandis que d'autres résultent de choix visant à prioriser un axe d'étude. Les principales limitations sont discutées ci-dessous, tant dans le but de replacer ce travail dans son contexte que pour encourager des investigations complémentaires susceptibles d'approfondir la maîtrise de la structure de bandes du GaSe.

La restriction des températures accessibles à l'intervalle 77 – 300 K limite l'analyse de l'évolution des spectres et l'ajustement par la loi de Varshni. Ceci empêche d'apporter une explication exhaustive quant à la différence fondamentale entre l'émission sur la surface et la tranche du matériau. Étendre ces mesures à des températures inférieures à 77 K permettrait d'obtenir une extrapolation plus pertinente de l'énergie $E_g(0)$ sur la tranche et la surface.

Par ailleurs, cette limitation est étroitement liée à l'instrumentation utilisée pour mesurer la PL aux températures intermédiaires. Le cryostat employé n'étant pas muni d'un système de régulation de la température, mais uniquement d'un thermomètre, les mesures intermédiaires sont effectuées pendant le réchauffement du cryostat. Cette méthode engendre donc inévitablement deux limitations : une incertitude sur la valeur exacte de la température du cristal et une détérioration du focus du faisceau d'excitation sur l'échantillon. Si la première limitation, avec une incertitude inférieure à 2 K, a un impact négligeable sur la validité des résultats, la seconde peut influencer les intensités lumineuses mesurées, introduisant ainsi un biais dans l'analyse. Toutefois, l'analyse des différences d'intensité lumineuse présentée dans ce travail étant principalement de nature qualitative, un meilleur contrôle de la température lors des mesures n'altérerait pas les conclusions avancées.

Le GaSe étant très sensible à l'oxydation, la préparation des échantillons à l'air libre avant la mise sous vide peut générer des produits d'oxydation et ainsi contaminer les échantillons. La qualité cristalline des échantillons joue également un rôle important dans l'obtention de résultats reproductibles. Dans ce travail, l'oxydation du GaSe se manifeste principalement par une diminution significative du temps de vie mesuré, ce qui complique l'interprétation de l'origine des émissions observées. De plus, les défauts cristallins encombrent inutilement les spectres mesurés et nuisent à l'identification précise des raies intrinsèques de PL. La

préparation des échantillons dans un environnement contrôlé pourrait mieux les préserver.

Ce travail, basé exclusivement sur des résultats expérimentaux, gagnerait à être appuyé par des simulations de structure de bandes. Bien que de nombreux groupes de recherche aient tenté de calculer cette structure de bandes sans obtenir de correspondance satisfaisante avec l'expérience, des efforts continus et l'exploration de nouvelles approches pourraient aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes observés. En particulier, la différence d'évolution en température des deux émissions pourrait orienter les recherches et conduire à une preuve décisive dans l'identification des phénomènes responsables des différentes transitions. Sans l'appui de la théorie et de la modélisation, les résultats expérimentaux présentés ici ne sont qu'en partie exploités. Leur interprétation pourrait donc être significativement enrichie.

Enfin, le phénomène d'auto-absorption observé sur la tranche pourrait être approfondi grâce à un meilleur contrôle de la distance parcourue par l'émission dans le matériau. La géométrie orthogonale explorée dans ce travail s'avère être un outil très puissant pour compléter les informations acquises sur la surface et la tranche. Cependant, l'absence de contrôle précis sur la position de l'excitation par rapport au bord de l'échantillon rend l'analyse de l'auto-absorption compliquée. Une étude systématique des spectres d'émission en fonction de la distance entre le point d'excitation et le bord de l'échantillon permettrait de confirmer que l'auto-absorption est à l'origine des différences d'intensité et d'énergie des spectres mesurés sur la tranche. Une autre approche consisterait à mesurer la luminescence sous plusieurs angles d'excitation et détection par rapport à l'axe *c* du cristal. Cela permettrait de mettre en évidence la transition entre l'émission provenant de la surface et de la tranche et mieux identifier l'origine de leur distinction. Un modèle pourrait en outre être esquissé pour décrire l'auto-absorption au sein de ce matériau de façon quantitative.

Ce travail fournit une série de données expérimentales contribuant à la compréhension du GaSe. Les résultats obtenus apportent de nouvelles perspectives au débat sur la structure de bandes de ce matériau. Ceci dans le but de susciter de futures recherches innovantes et créatives, afin de mieux saisir toute la complexité et la richesse de ce matériau.

RÉFÉRENCES

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva et A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, n°. 5696, p. 666–669, oct. 2004.
- [2] M. Yu, M. Hilse, Q. Zhang, Y. Liu, Z. Wang et S. Law, "Review of Nanolayered Post-transition Metal Monochalcogenides : Synthesis, Properties, and Applications," *ACS Applied Nano Materials*, févr. 2024.
- [3] P. Tonndorf, S. Schwarz, J. Kern, I. Niehues, O. D. Pozo-Zamudio, A. I. Dmitriev, A. P. Bakhtinov, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, A. I. Tartakovskii, S. M. d. Vasconcellos et R. Bratschitsch, "Single-photon emitters in GaSe," *2D Materials*, vol. 4, n°. 2, p. 21010, févr. 2017.
- [4] P. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan et K. Xiao, "Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors," *ACS Nano*, vol. 6, n°. 7, p. 5988–5994, juill. 2012.
- [5] H. Huang, P. Wang, Y. Gao, X. Wang, T. Lin, J. Wang, L. Liao, J. Sun, X. Meng, Z. Huang, X. Chen et J. Chu, "Highly sensitive phototransistor based on GaSe nanosheets," *Applied Physics Letters*, vol. 107, n°. 14, p. 143112, oct. 2015.
- [6] D. J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H. S. S. R. Matte, M. Grayson, C. N. R. Rao et V. P. Dravid, "GaS and GaSe ultrathin layer transistors," *Advanced Materials*, vol. 24, n°. 26, p. 3549–3554, juill. 2012.
- [7] Z. Yang et J. Hao, "Recent Progress in 2D Layered III–VI Semiconductors and their Heterostructures for Optoelectronic Device Applications," *Advanced Materials Technologies*, vol. 4, n°. 8, p. 1900108, mai 2019.
- [8] S. Sorifi, S. Kaushik et R. Singh, "A GaSe/Si-based vertical 2D/3D heterojunction for high-performance self-driven photodetectors," *Nanoscale Advances*, vol. 4, n°. 2, p. 479–490, janv. 2022.
- [9] H. L. Zhuang et R. G. Hennig, "Single-Layer Group-III Monochalcogenide Photocatalysts for Water Splitting," *Chemistry of Materials*, vol. 25, n°. 15, p. 3232–3238, août 2013.
- [10] Y. Cui, L. Peng, L. Sun, Q. Qian et Y. Huang, "Two-dimensional few-layer group-III metal monochalcogenides as effective photocatalysts for overall water splitting in the visible range," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, n°. 45, p. 22 768–22 777, nov. 2018.

- [11] Y. Wu, D. Zhang, K. Lee, G. S. Duesberg, A. Syrlybekov, X. Liu, M. Abid, M. Abid, Y. Liu, L. Zhang, C. O. Coileáin, H. Xu, J. Cho, M. Choi, B. S. Chun, H. Wang, H. Liu et H.-C. Wu, "Quantum Confinement and Gas Sensing of Mechanically Exfoliated GaSe," *Advanced Materials Technologies*, vol. 2, n°. 1, p. 1600197, janv. 2017.
- [12] Y.-F. Zhao, H.-R. Fuh, C. O. Coileáin, C. P. Cullen, T. Stimpel-Lindner, G. S. Duesberg, O. Leonardo Camargo Moreira, D. Zhang, J. Cho, M. Choi, B. S. Chun, C.-R. Chang et H.-C. Wu, "Highly Sensitive, Selective, Stable, and Flexible NO₂ Sensor Based on GaSe," *Advanced Materials Technologies*, vol. 5, n°. 4, p. 1901085, févr. 2020.
- [13] A. Bergeron, C. Gradziel, R. Leonelli et S. Francoeur, "Probing hyperbolic and surface phonon-polaritons in 2D materials using Raman spectroscopy," *Nature Communications*, vol. 14, n°. 1, p. 4098, juill. 2023.
- [14] W. Klemm et H. U. von Vogel, "Über die Chalkogenide von Gallium und Indium," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 219, n°. 1, p. 45–64, août 1934.
- [15] A. Brukl et G. Ortner, "Die Sulfide des Galliums," *Naturwissenschaften*, vol. 18, n°. 18, p. 393, mai 1930.
- [16] W. C. Johnson et B. Warren, "The sulphides of gallium," *Naturwissenschaften*, vol. 18, n°. 29, p. 666, juill. 1930.
- [17] S. Y. Lim, J.-U. Lee, J. H. Kim, L. Liang, X. Kong, T. T. H. Nguyen, Z. Lee, S. Cho et H. Cheong, "Polytypism in few-layer gallium selenide," *Nanoscale*, vol. 12, n°. 15, p. 8563–8573, avr. 2020.
- [18] A. Kuhn, A. Chevy et R. Chevalier, "Crystal structure and interatomic distances in GaSe," *physica status solidi (a)*, vol. 31, n°. 2, p. 469–475, oct. 1975.
- [19] A. Kuhn, R. Chevalier et A. Rimsky, "Atomic structure of a 4H GaSe polytype named δ -type," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 31, n°. 12, p. 2841–2842, déc. 1975.
- [20] N. C. Fernelius, "Properties of gallium selenide single crystal," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 28, n°. 4, p. 275–353, janv. 1994.
- [21] H. Bergeron, D. Lebedev et M. C. Hersam, "Polymorphism in Post-Dichalcogenide Two-Dimensional Materials," *Chemical Reviews*, vol. 121, n°. 4, p. 2713–2775, févr. 2021.
- [22] T. Yonezawa, T. Murakami, K. Higashimine, A. Fleurence, Y. Oshima et Y. Yamada-Takamura, "Atomistic study of GaSe/Ge(111) interface formed through van der Waals epitaxy," *Surface and Interface Analysis*, vol. 51, n°. 1, p. 95–99, oct. 2018.
- [23] H. Nitta, T. Yonezawa, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura et T. Ozaki, "First-principles study on the stability and electronic structure of monolayer GaSe with

- trigonal-antiprismatic structure,” *Physical Review B*, vol. 102, n°. 23, p. 235407, déc. 2020.
- [24] J. Grzonka, M. S. Claro, A. Molina-Sánchez, S. Sadewasser et P. J. Ferreira, “Novel Polymorph of GaSe,” *Advanced Functional Materials*, vol. 31, n°. 48, p. 2104965, sept. 2021.
- [25] Y. Sun, Y. Li, T. Li, K. Biswas, A. Patanè et L. Zhang, “New Polymorphs of 2D Indium Selenide with Enhanced Electronic Properties,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, n°. 31, p. 2001920, juin 2020.
- [26] D. Skachkov, D. Englund et M. Leuenberger, “Linear and nonlinear optical response based on the GW-Bethe-Salpeter and Kadanoff-Baym approaches for two-dimensional layered semiconductor materials,” *ChemRxiv* [Prépublication]. Disponible : doi:10.26434/chemrxiv-2024-9fv14-v2 [15 Octobre 2024], Cambridge Engage Pre-prints, oct. 2024.
- [27] E. Mooser et M. Schlüter, “The band-gap excitons in gallium selenide,” *Il Nuovo Cimento B*, vol. 18, n°. 1, p. 164–208, nov. 1973.
- [28] J. L. Brebner et E. Mooser, “Excitons in GaSe polytypes,” *Physics Letters A*, vol. 24, n°. 5, p. 274–275, févr. 1967.
- [29] E. Aulich, J. L. Brebner et E. Mooser, “Indirect Energy Gap in GaSe and GaS,” *physica status solidi (b)*, vol. 31, n°. 1, p. 129–131, janv. 1969.
- [30] A. Mercier, E. Mooser et J. P. Voitchovsky, “Near edge optical absorption and luminescence of GaSe, GaS and of mixed crystals,” *Journal of Luminescence*, vol. 7, p. 241–266, janv. 1973.
- [31] W. Y. Liang, “Optical anisotropy in GaSe,” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 8, n°. 11, p. 1763, juin 1975.
- [32] N. Kuroda et Y. Nishina, “Near-edge spontaneous photoluminescence in $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$,” *physica status solidi (b)*, vol. 72, n°. 1, p. 81–89, nov. 1975.
- [33] A. Mercier, E. Mooser et J. P. Voitchovsky, “Resonant exciton in GaSe,” *Physical Review B*, vol. 12, n°. 10, p. 4307–4311, nov. 1975.
- [34] M. Schlüter, “The electronic structure of GaSe,” *Il Nuovo Cimento B*, vol. 13, n°. 2, p. 313–360, févr. 1973.
- [35] R. E. Nahory, K. L. Shaklee, R. F. Leheny et J. C. DeWinter, “Stimulated emission and the type of bandgap in GaSe,” *Solid State Communications*, vol. 9, n°. 13, p. 1107–1111, juill. 1971.

- [36] F. Jia, Z. Tang, G. J. Cruz, W. Gao, S. Xu, W. Ren et P. Zhang, “Quasiparticle and excitonic structures of few-layer and bulk GaSe : Interlayer coupling, self-energy, and electron-hole interaction,” *Physical Review Applied*, vol. 21, n°. 5, p. 54019, mai 2024.
- [37] A. Cingolani, A. Minafra, P. Tantalo et C. Paorici, “Edge emission in GaSe and GaS,” *physica status solidi (a)*, vol. 4, n°. 1, p. 83–85, janv. 1971.
- [38] J. P. Voitchovsky et A. Mercier, “Photoluminescence of GaSe,” *Il Nuovo Cimento B*, vol. 22, n°. 2, p. 273–292, août 1974.
- [39] Le Chi Thanh et C. Depersinge, “Absorption and electroabsorption near the indirect edge of GaSe,” *Solid State Communications*, vol. 21, n°. 3, p. 317–321, janv. 1977.
- [40] V. Capozzi, “Direct and indirect excitonic emission in GaSe,” *Physical Review B*, vol. 23, n°. 2, p. 836–840, janv. 1981.
- [41] I. I. Dobynde, A. I. Bobrysheva, I. M. Razdobreev et Y. G. Shekun, “Photoluminescence of GaSe,” *physica status solidi (b)*, vol. 147, n°. 2, p. 717–720, juin 1988.
- [42] C. S. Jung, F. Shojaei, K. Park, J. Y. Oh, H. S. Im, D. M. Jang, J. Park et H. S. Kang, “Red-to-Ultraviolet Emission Tuning of Two-Dimensional Gallium Sulfide/Selenide,” *ACS Nano*, vol. 9, n°. 10, p. 9585–9593, oct. 2015.
- [43] G. Antonius, D. Y. Qiu et S. G. Louie, “Orbital Symmetry and the Optical Response of Single-Layer MX Monochalcogenides,” *Nano Letters*, vol. 18, n°. 3, p. 1925–1929, mars 2018.
- [44] C. Yang, W. Huang, F. Pan et P. Lu, “Quasiparticle, optical, and excitonic properties of layer dependent GaSe,” *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 139, p. 115155, mai 2022.
- [45] G. W. Mudd, S. A. Svatek, T. Ren, A. Patanè, O. Makarovskiy, L. Eaves, P. H. Beton, Z. D. Kovalyuk, G. V. Lashkarev, Z. R. Kudrynskyi et A. I. Dmitriev, “Tuning the Bandgap of Exfoliated InSe Nanosheets by Quantum Confinement,” *Advanced Materials*, vol. 25, n°. 40, p. 5714–5718, oct. 2013.
- [46] D. V. Rybkovskiy, N. R. Arutyunyan, A. S. Orekhov, I. A. Gromchenko, I. V. Vorobiev, A. V. Osadchy, E. Y. Salaev, T. K. Baykara, K. R. Allakhverdiev et E. D. Obraztsova, “Size-induced effects in gallium selenide electronic structure : The influence of interlayer interactions,” *Physical Review B*, vol. 84, n°. 8, p. 85314, août 2011.
- [47] D. J. Terry, V. Zólyomi, M. Hamer, A. V. Tyurnina, D. G. Hopkinson, A. M. Rakowski, S. J. Magorrian, N. Clark, Y. M. Andreev, O. Kazakova, K. Novoselov, S. J. Haigh, V. I. Fal’ko et R. Gorbachev, “Infrared-to-violet tunable optical activity in atomic films of GaSe, InSe, and their heterostructures,” *2D Materials*, vol. 5, n°. 4, p. 41009, sept. 2018.

- [48] V. Zólyomi, N. D. Drummond et V. I. Fal'ko, "Band structure and optical transitions in atomic layers of hexagonal gallium chalcogenides," *Physical Review B*, vol. 87, n°. 19, p. 195403, mai 2013.
- [49] D. V. Rybkovskiy, A. V. Osadchy et E. D. Obraztsova, "Transition from parabolic to ring-shaped valence band maximum in few-layer GaS, GaSe, and InSe," *Physical Review B*, vol. 90, n°. 23, p. 235302, déc. 2014.
- [50] X. Li, M.-W. Lin, A. A. Puretzky, J. C. Idrobo, C. Ma, M. Chi, M. Yoon, C. M. Rouleau, I. I. Kravchenko, D. B. Geohegan et K. Xiao, "Controlled Vapor Phase Growth of Single Crystalline, Two-Dimensional GaSe Crystals with High Photoresponse," *Scientific Reports*, vol. 4, n°. 1, p. 5497, juin 2014.
- [51] Z. Ben Aziza, D. Pierucci, H. Henck, M. G. Silly, C. David, M. Yoon, F. Sirotti, K. Xiao, M. Eddrief, J.-C. Girard et A. Ouerghi, "Tunable quasiparticle band gap in few-layer GaSe/graphene van der Waals heterostructures," *Physical Review B*, vol. 96, n°. 3, p. 35407, juill. 2017.
- [52] D. Andres-Penares, A. Cros, J. P. Martínez-Pastor et J. F. Sánchez-Royo, "Quantum size confinement in gallium selenide nanosheets : band gap tunability versus stability limitation," *Nanotechnology*, vol. 28, n°. 17, p. 175701, mars 2017.
- [53] N. R. Arutyunyan, D. V. Rybkovskiy, E. A. Obraztsova et E. D. Obraztsova, "Size-induced evolution of optical properties in gallium selenide thin layers," *Journal of Luminescence*, vol. 242, p. 118546, févr. 2022.
- [54] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan et T. F. Heinz, "Atomically Thin MoS₂ : A New Direct-Gap Semiconductor," *Physical Review Letters*, vol. 105, n°. 13, p. 136805, sept. 2010.
- [55] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. M. d. Vasconcellos et R. Bratschitsch, "Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂," *Optics Express*, vol. 21, n°. 4, p. 4908–4916, févr. 2013.
- [56] H. Cai, Y. Gu, Y.-C. Lin, Y. Yu, D. B. Geohegan et K. Xiao, "Synthesis and emerging properties of 2D layered III–VI metal chalcogenides," *Applied Physics Reviews*, vol. 6, n°. 4, p. 41312, nov. 2019.
- [57] A. Cingolani, F. Evangelisti, A. Minafra et A. Rizzo, "Photoluminescence of GaSe," *physica status solidi (a)*, vol. 17, n°. 2, p. 541–546, juin 1973.
- [58] E. E. Salpeter et H. A. Bethe, "A Relativistic Equation for Bound-State Problems," *Physical Review*, vol. 84, n°. 6, p. 1232–1242, déc. 1951.

- [59] L. Hedin, “New Method for Calculating the One-Particle Green’s Function with Application to the Electron-Gas Problem,” *Physical Review*, vol. 139, n°. 3A, p. 796–823, août 1965.
- [60] D. N. Nikogosyan, “Main Infrared Materials,” dans *Nonlinear Optical Crystals : A Complete Survey*. New York, NY : Springer, janv. 2005, p. 75–114.
- [61] N. B. Singh, R. Narayanan, A. X. Zhao, V. Balakrishna, R. H. Hopkins, D. R. Suhre, N. C. Fernelius, F. K. Hopkins et D. E. Zelmon, “Bridgman growth of GaSe crystals for nonlinear optical applications,” *Materials Science and Engineering : B*, vol. 49, n°. 3, p. 243–246, oct. 1997.
- [62] K. R. Allakhverdiev, M. O. Yetis, S. Ozbek, T. K. Baykara et E. Y. Salaev, “Effective nonlinear GaSe crystal. Optical properties and applications,” *Laser Physics*, vol. 19, n°. 5, p. 1092–1104, mai 2009.
- [63] W. Jie, X. Chen, D. Li, L. Xie, Y. Y. Hui, S. P. Lau, X. Cui et J. Hao, “Layer-Dependent Nonlinear Optical Properties and Stability of Non-Centrosymmetric Modification in Few-Layer GaSe Sheets,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, n°. 4, p. 1185–1189, janv. 2015.
- [64] X. Zhou, J. Cheng, Y. Zhou, T. Cao, H. Hong, Z. Liao, S. Wu, H. Peng, K. Liu et D. Yu, “Strong Second-Harmonic Generation in Atomic Layered GaSe,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, n°. 25, p. 7994–7997, juill. 2015.
- [65] A. Bergeron, “Raman Scattering from Hyperbolic Phonon-Polaritons in 2D Materials,” phd, Polytechnique Montréal, août 2020.
- [66] C. Gradziel, “Raman Spectroscopy of Spatially Confined Phonon-Polaritons in GaSe Van Der Waals Crystals,” Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal, avr. 2023.
- [67] S. Jandl, J. L. Brebner et B. M. Powell, “Lattice dynamics of GaSe,” *Physical Review B*, vol. 13, n°. 2, p. 686–693, janv. 1976.
- [68] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. v. d. Zant et G. A. Steele, “Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping,” *2D Materials*, vol. 1, n°. 1, p. 11002, avr. 2014.
- [69] S. Fan, Q. A. Vu, M. D. Tran, S. Adhikari et Y. H. Lee, “Transfer assembly for two-dimensional van der Waals heterostructures,” *2D Materials*, vol. 7, n°. 2, p. 22005, févr. 2020.
- [70] D. J. Late, B. Liu, H. S. S. R. Matte, C. N. R. Rao et V. P. Dravid, “Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO₂/Si Substrates,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, n°. 9, p. 1894–1905, févr. 2012.

- [71] W. Zhang, Q. Zhao, S. Puebla, T. Wang, R. Frisenda et A. Castellanos-Gomez, “Optical microscopy-based thickness estimation in thin GaSe flakes,” *Materials Today Advances*, vol. 10, p. 100143, juin 2021.
- [72] Y. Jin et K. Yu, “A review of optics-based methods for thickness and surface characterization of two-dimensional materials,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 54, n°. 39, p. 393001, juill. 2021.
- [73] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov et A. K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, n°. 30, p. 10 451–10 453, juill. 2005.
- [74] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth et A. K. Geim, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Physical Review Letters*, vol. 97, n°. 18, p. 187401, oct. 2006.
- [75] S. Quan, Y. Wang, Y. Liang, J. Jiang, B. Zhong, K. Yu, H. Zhang et G. Kan, “Interference Effect on Photoluminescence Intensity in GaSe up to 200 Layers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, n°. 18, p. 10 185–10 191, mai 2020.
- [76] G. Binnig, C. F. Quate et C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 56, n°. 9, p. 930–933, mars 1986.
- [77] G. Zavala, “Atomic force microscopy, a tool for characterization, synthesis and chemical processes,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 286, n°. 1, p. 85–95, janv. 2008.
- [78] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller et V. B. Elings, “Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy,” *Surface Science*, vol. 290, n°. 1, p. 688–692, juin 1993.
- [79] H. Zhang, J. Huang, Y. Wang, R. Liu, X. Huai, J. Jiang et C. Anfuso, “Atomic force microscopy for two-dimensional materials : A tutorial review,” *Optics Communications*, vol. 406, p. 3–17, janv. 2018.
- [80] M. Rahaman, R. D. Rodriguez, M. Monecke, S. A. Lopez-Rivera et D. R. T. Zahn, “GaSe oxidation in air : from bulk to monolayers,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 32, n°. 10, p. 105004, sept. 2017.
- [81] D. Hlushchenko, A. Siudzinska, J. Cybinska, M. Guzik, A. Bachmatiuk et R. Kudra-wiec, “Stability of mechanically exfoliated layered monochalcogenides under ambient conditions,” *Scientific Reports*, vol. 13, n°. 1, p. 19114, nov. 2023.
- [82] A. Bergeron, J. Ibrahim, R. Leonelli et S. Francoeur, “Oxidation dynamics of ultrathin GaSe probed through Raman spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, n°. 24, p. 241901, juin 2017.

- [83] B. M. Kowalski, N. Manz, D. Bethke, E. A. Shaner, A. Serov et N. G. Kalugin, “Role of humidity in oxidation of ultrathin GaSe,” *Materials Research Express*, vol. 6, n°. 8, p. 85907, mai 2019.
- [84] S. Quan, Y. Wang, J. Jiang, S. Fu, Z. Li, Y. Liang, S. Guo, B. Zhong, K. Yu, H. Zhang et G. Kan, “Photo-oxidation Dynamics in GaSe Flakes Probed through Temporal Evolution of Raman Spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, n°. 46, p. 25 608–25 614, nov. 2021.
- [85] H. Arora et A. Erbe, “Recent progress in contact, mobility, and encapsulation engineering of InSe and GaSe,” *InfoMat*, vol. 3, n°. 6, p. 662–693, juin 2021.
- [86] Q. Zhao, R. Frisenda, P. Gant, D. Perez de Lara, C. Munuera, M. Garcia-Hernandez, Y. Niu, T. Wang, W. Jie et A. Castellanos-Gomez, “Toward Air Stability of Thin GaSe Devices : Avoiding Environmental and Laser-Induced Degradation by Encapsulation,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, n°. 47, p. 1805304, oct. 2018.
- [87] H. Arora, Y. Jung, T. Venanzi, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Hübner, H. Schneider, M. Helm, J. C. Hone et A. Erbe, “Effective Hexagonal Boron Nitride Passivation of Few-Layered InSe and GaSe to Enhance Their Electronic and Optical Properties,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n°. 46, p. 43 480–43 487, nov. 2019.
- [88] Y. Gutiérrez, S. Dicorato, E. Dilonardo, F. Palumbo, M. M. Giangregorio et M. Losurdo, “Stability of Nanometer-Thick Layered Gallium Chalcogenides and Improvements via Hydrogen Passivation,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 6, n°. 21, p. 20 161–20 172, nov. 2023.
- [89] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader et NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.11), [En Ligne]. Disponible : <https://physics.nist.gov/asd> [2 Août 2024]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2023.
- [90] D. V. O’Connor et D. Phillips, “2 - Basic Principles of the Single Photon Counting Lifetime Measurement,” dans *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press, mars 1984, p. 36–54.
- [91] J. R. Lakowicz, “Time-Domain Lifetime Measurements,” dans *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Boston, MA : Springer US, 2006, p. 97–155.
- [92] M. Wahl, “Time-Correlated Single Photon Counting,” PicoQuant, Technical Note on TCSPC, janv. 2014.
- [93] V. Capozzi, S. Caneppele, M. Montagna et F. Lévy, “Radiative Decay from Free and Bound Excitons in GaSe,” *physica status solidi (b)*, vol. 129, n°. 1, p. 247–257, mai 1985.

- [94] C. Wei, X. Chen, D. Li, H. Su, H. He et J.-F. Dai, “Bound exciton and free exciton states in GaSe thin slab,” *Scientific Reports*, vol. 6, p. 33890, sept. 2016.
- [95] M. Usman, S. Golovynskyi, D. Dong, Y. Lin, Z. Yue, M. Imran, B. Li, H. Wu et L. Wang, “Raman Scattering and Exciton Photoluminescence in Few-Layer GaSe : Thickness- and Temperature-Dependent Behaviors,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, n°. 25, p. 10 459–10 468, juin 2022.
- [96] P. Y. Yu et M. Cardona, “Optical Properties II,” dans *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties*. Berlin, Heidelberg : Springer, mars 2010, p. 345–426.
- [97] M. Grundmann, “Band Structure,” dans *The Physics of Semiconductors : An Introduction Including Nanophysics and Applications*. Cham : Springer International Publishing, janv. 2016, p. 153–201.
- [98] Y. Zhang, Z. Wang, J. Xi et J. Yang, “Temperature-dependent band gaps in several semiconductors : from the role of electron–phonon renormalization,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 32, n°. 47, p. 475503, août 2020.
- [99] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, n°. 1, p. 149–154, janv. 1967.
- [100] O. D. Pozo-Zamudio, S. Schwarz, M. Sich, I. A. Akimov, M. Bayer, R. C. Schofield, E. A. Chekhovich, B. J. Robinson, N. D. Kay, O. V. Kolosov, A I Dmitriev, G. V. Lashkarev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov et A. I. Tartakovskii, “Photoluminescence of two-dimensional GaTe and GaSe films,” *2D Materials*, vol. 2, n°. 3, p. 35010, juill. 2015.
- [101] Y. Tang, W. Xie, K. C. Mandal, J. A. McGuire et C. W. Lai, “Linearly Polarized Remote-Edge Luminescence in GaSe Nanoslabs,” *Physical Review Applied*, vol. 4, n°. 3, p. 34008, sept. 2015.
- [102] V. Capozzi, L. Pavesi et J. L. Staehli, “Exciton-carrier scattering in gallium selenide,” *Physical Review B*, vol. 47, n°. 11, p. 6340–6349, mars 1993.
- [103] G. Antonioli, D. Bianchi, U. Emiliani, P. Podini et P. Franzosi, “Optical properties and electron-phonon interaction in GaSe,” *Il Nuovo Cimento B*, vol. 54, n°. 1, p. 211–227, nov. 1979.
- [104] L. V. Le, T.-T. Nguyen, X. A. Nguyen, D. D. Cuong, T. H. Nguyen, V. Q. Nguyen, S. Cho, Y. D. Kim et T. J. Kim, “A Systematic Study of the Temperature Dependence of the Dielectric Function of GaSe Uniaxial Crystals from 27 to 300 K,” *Nanomaterials*, vol. 14, n°. 10, p. 839, mai 2024.
- [105] V. V. Zalamai, N. N. Syrbu, I. G. Stamov et S. I. Beril, “Wannier–Mott excitons in GaSe single crystals,” *Journal of Optics*, vol. 22, n°. 8, p. 085402, juill. 2020.