



National Library of Canada

Cataloguing Branch  
Canadian Theses Division

Ottawa, Canada  
K1A 0N4

Bibliothèque nationale du Canada

Direction du catalogage  
Division des thèses canadiennes

## NOTICE

The quality of this microfiche is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us a poor photocopy.

Previously copyrighted materials (journal articles, published tests, etc.) are not filmed.

Reproduction in full or in part of this film is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30. Please read the authorization forms which accompany this thesis.

**THIS DISSERTATION  
HAS BEEN MICROFILMED  
EXACTLY AS RECEIVED**

## AVIS

La qualité de cette microfiche dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de mauvaise qualité.

Les documents qui font déjà l'objet d'un droit d'auteur (articles de revue, examens publiés, etc.) ne sont pas microfilmés.

La reproduction, même partielle, de ce microfilm est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30. Veuillez prendre connaissance des formules d'autorisation qui accompagnent cette thèse.

**LA THÈSE A ÉTÉ  
MICROFILMÉE TELLE QUE  
NOUS L'AVONS REÇUE**



UNIVERSITÉ D'OTTAWA  
UNIVERSITY OF OTTAWA

MAGNÉTO- ET THERMO-OPTIQUE DES STRUCTURES  
EXCITONIQUES DANS  $\text{MoS}_2$ , GaSe et GaS

par

Jacques M. V. Davoine

Thèse présentée à l'Ecole des Etudes supérieures en vue de  
l'obtention de la maîtrise ès sciences (physique)

Université d'Ottawa,  
Ottawa, Canada

Juillet 1975

*à mon père*

C'est avec grand plaisir que je remercie le professeur Emery Fortin qui m'a accueilli dans son laboratoire. L'intérêt permanent qu'il a apporté à mes travaux, les conseils qu'il m'a donnés, ses suggestions et ses critiques m'ont considérablement aidé au cours de cette année. Je le remercie aussi pour son assistance financière.

Je remercie Paul Rochon qui, avec beaucoup de patience, m'a enseigné toutes les techniques expérimentales dont je me suis servi au cours de ce travail. Ce fut un plaisir de travailler avec Alain Roth dont les conseils et l'expérience m'ont été très utiles. Je remercie aussi Alberto Anedda qui a construit le porte-échantillon.

Je tiens à remercier tout le personnel des ateliers de mécanique et d'électronique qui m'a aidé à l'entretien du montage expérimental. Je remercie sincèrement Lise Ménard qui a soigneusement dactylographié ce texte.

Finalement, je remercie le gouvernement de l'Ontario dont l'assistance financière fut fort appréciée.

ABSTRACT

MoS<sub>2</sub> and GaSe are studied near the absorption edge by wavelength modulated reflectivity and photovoltaic effect, as a function of temperature (0 to 300K) and magnetic field (0 to 70 kG).

The direct gap region for MoS<sub>2</sub> is characterized by four independent transitions (A, A', B, B'). The high effective mass, previously reported by various authors, is confirmed by the analysis of the excitonic series A and by the lack of any shift in fields up to 70 kG. An extrinsic structure attributed to an impurity level is revealed by the spectra obtained from wavelength modulated photovoltaic effect, whereas an unknown structure, attributed to the 3R phase contained in the samples, is observed by wavelength modulated reflectivity.

The wavelength modulated photovoltaic effect is found to be a very powerful tool in studying GaSe as wavelength modulated reflectivity spectra are unobtainable because of interferences. The direct gap region for GaSe is characterized by two independent transitions (A, A'). Five Landau levels are observed in fields up to 70 kG. The effective mass found in this work agrees with previously reported values.

No results are reported for GaS because 1) its high resistivity prevents the detection of any photovoltaic signal below 250K and 2) reflectivity measurements do not yield any information because of an indirect energy gap.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	3	
Abstract	4	
Table des matières	5	
Liste des figures	8	
Liste des tableaux	15	
Chapitre I	INTRODUCTION	16
	1. Origine du projet	16
	2. Présentation des matériaux	17
	a) $MoS_2$	
	b) $GaSe$	
	c) $GaS$	
	3. Plan de la thèse	19
Chapitre II	RAPPELS THÉORIQUES	21
	1. Transitions interbandes	21
	a) <i>Transition directes</i>	
	b) <i>Densité d'états combinée et points critiques</i>	
	2. Excitons	27
	a) <i>Théorie de l'exciton</i>	
	b) <i>Absorption excitonique</i>	
	c) <i>Exciton dans un champ magnétique</i>	
	d) <i>Influence de la température sur le spectre excitonique</i>	
	3. Magnéto-optique	34
	4. Effet photovoltaïque	36

5.	Constantes optiques et réflectivité	41
6.	Étude théorique de la modulation en longueur d'onde	42
Chapitre III	DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES DE MESURES	45
1.	Échantillons	45
2.	Dispositifs cryogéniques	47
	a) Cryostats	
	b) Aimants supraconducteurs à 4.2K	
	c) Porte-échantillon	
3.	Dispositifs optiques et électroniques	54
	a) Lampe et spectromètre	
	b) Modulateur	
	c) Détection	
	d) Traitement du signal	
4.	Étude expérimentale sur la résolution	60
Chapitre IV	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSION	63
A)	Description et analyse des résultats obtenus pour MoS <sub>2</sub>	64
1.	Réflectivité modulée en longueur d'onde	64
	a) Étude de $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$ à différentes températures entre 8 et 300K.	
	b) Étude de la série excitonique A	
	c) Étude de $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$ en fonction du champ magnétique	
	d) Étude de la structure inconnue	
2.	Effet photovoltaïque modulé en longueur d'onde	75

a)	Étude de $\text{MoS}_2$ par effet photovoltaïque	
b)	Étude de l'effet photovoltaïque proprement dit	
3.	Étude des deux structures particulières INC et EXTR	81
a)	Structure EXTR	
b)	Étude simultanée de EXTR et INC	
B)	Description et analyse des résultats obtenus pour GaSe	85
1.	Réflectivité modulée en longueur d'onde	85
2.	Étude par effet photovoltaïque modulé en longueur d'onde	88
a)	Étude de $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ à différentes températures entre 8 et 300K	
b)	Étude de $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ en fonction du champ magnétique	
C)	Description des résultats partiels obtenus pour GaS	100
Chapitre V	CONCLUSION	102
Appendice		104
Bibliographie		106

LISTE DES FIGURES

- fig. 1: Fonction densité d'états combinée dans l'espace  $\vec{k}$  à trois dimensions (a + d) et à deux dimensions (e et f), d'après Greenaway |<sup>38</sup>| et Bassani |<sup>34</sup>|. 26
- fig. 2: Variation du coefficient d'absorption en fonction de  $(\hbar\omega - E_g)/E_g$  si  
1) l'on tient compte des effets excitoniques;  
2) l'on néglige les effets excitoniques.  
n = 1 montre le premier niveau de la série excitonique;  
d'après Dimmock |<sup>44</sup>|. 31
- fig. 3: Comportement des bandes si  
a) B = 0  
b) B  $\neq$  0, spins négligés  
c) B  $\neq$  0, spins non-négligés. 35
- fig. 4: Position énergétique des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique. Les droites convergent à  $E_g$ . 35
- fig. 5: Barrière métal-semi-conducteur a) non illuminée  
b) genres de transition  
c) illuminée. 38
- fig. 6: Configuration du champ électrique à une barrière métal-semi-conducteur d'après Sze |<sup>53</sup>|. 40
- fig. 7:  $P_V, \frac{\Delta P_V}{\Delta\lambda}$  et  $\frac{\Delta^2 P_V}{\Delta\lambda^2}$  en fonction de  $\lambda$  pour  $\text{MoS}_2$  (T = 77K). 44

fig. 8: Échantillon préparé pour une mesure de photovoltage.

1. fil d'or
2. peinture d'argent
3. surface semi-transparente en cuivre
4. échantillon
5. contact diffusé en indium

47

fig. 9: Partie inférieure du petit cryostat à chambre indépendante

1. récupération d'hélium et amenée de courant vers l'aimant
2. azote liquide
3. tube pour guider l'hélium liquide sous l'aimant
4. mousse de cuivre
5. résistances pour le contrôle du niveau d'hélium
6. hélium liquide ou autre liquide cryogénique
7. aimant supraconducteur
8. fils
9. amenées de courant ("feedthrough")
10. porte-échantillon
11. chambre expérimentale
12. joint d'indium
13. vide
14. écran anti-radiation.
15. joints toriques en caoutchouc
16. amenée d'hélium gazeux dans la chambre expérimentale
17. fenêtres en quartz.

49

fig. 10: a) Circuit de contrôle pour l'aimant

1. résistance contrôlée par un moteur à courant continu
2. résistance variable manuelle
3. résistance fixe
4. alimentation en courant continu
5. diodes de protection
6. résistance standard
7. voltmètre.

b) Champ magnétique en fonction du temps.

51

Fig. 11: Porte-échantillon a) vu de côté

b) vu de dessus

1. échantillon
2. colle blanche
3. tige métallique
4. ébonite
5. trou pour la circulation du gaz d'échange
6. résistance en cuivre
7. résistance en germanium
8. plaquette en céramique
9. vis
10. amenées de courant.

53

fig. 12: (a) et (b): Schéma illustrant le modulateur de longueur d'onde.

1. ressort de rappel
2. bras
3. roue à axe décentré
4. interrupteur du faisceau de référence
5. moteur synchrone
6. arbre du moteur
7. faisceau de référence
8. faisceau lumineux
9. piles
10. cellule photoconductrice
11. résistance standard
12. fente d'entrée du spectromètre
13. lame de verre.

fig. 13: Schéma représentant le traitement du signal

1. tube photomultiplicateur
2. échantillon réflectivité
3. lame de verre (modulation en longueur d'onde, fréquence  $f_2$ )
4. obturateur périodique (fréquence  $f_1$ )
5. échantillon photovoltaïque
6. faisceau lumineux incident
7. amplificateur
8. amplificateur sélectif  $f_2$
9. amplificateur sélectif  $f_1$
10. amplificateur synchrone  $f_2$
11. amplificateur synchrone  $f_1$
12. diviseur
13. enregistreur graphique
14. alimentation du PM
15. marqueur de longueur d'onde (du spectromètre).

59

fig. 14: Résolution en fonction de la largeur des fentes et de l'amplitude de modulation.

Les deux courbes supérieures montrent ce qui est appelé résolution ( $\Delta\lambda$ ).

61

fig. 15:  $\text{MoS}_2$ :  $\frac{\Delta R}{\Delta\lambda}$  en fonction de  $\lambda$

a)  $T = 8\text{K}$

b)  $T = 290\text{K}$ .

65

fig. 16: Positions des structures spectrales en fonction de la température;  $\text{MoS}_2$ ,  $\frac{\Delta R}{\Delta\lambda}$ .

67

fig. 17:	Largeur à mi-hauteur de $A_1$ en fonction de la température.	69
fig. 18:	Spectres de $(\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda})$ en fonction de $\lambda$ pour $MoS_2$ :	
	a) 77K	
	b) 260 K	76
fig. 19:	Position des structures spectrales en fonction de la température; $MoS_2$ , $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ .	78
fig. 20:	Intensité du signal photovoltaïque en fonction de la température, $MoS_2$ .	80
fig. 21:	$GaSe$ ; $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$ en fonction de $\lambda$	
	a) $T = 60K$	
	b) $T = 280K$	86
fig. 22:	Position de $A_1(o)$ et des franges d'interférences(.) en fonction de la température; $GaSe$ , $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$ .	87
fig. 23:	Spectres de $(\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda})$ en fonction de $\lambda$ pour $GaSe$ :	
	a) $T = 60K$	
	b) $T = 285K$	89
fig. 24:	Position des structures spectrales en fonction de la température; $GaSe$ , $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ .	91
fig. 25:	Largeur à demi-hauteur de $A_1$ par $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ en fonction de $T$ pour $GaSe$ .	92
fig. 26:	Intensité du signal photovoltaïque en fonction de la température pour $GaSe$ .	93

- fig. 27: Spectres de  $(\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda})$  en fonction de  $\lambda$  pour GaSe:  
a) B = 0 kG  
b) B = 70 kG 94
- fig. 28: Énergie des maxima de  $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$  en fonction du champ magnétique pour GaSe 96
- fig. 29: Déplacement diamagnétique de  $A_2$ .  
Énergie de  $A_2$  en fonction de (champ magnétique)<sup>2</sup>. 98
- fig. 30: Intensité du signal photovoltaïque en fonction de la température pour GaS. 101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Densité d'états combinée dans l'espace $\vec{k}$ à trois dimensions.	25
Tableau 2	Densité d'états combinée dans l'espace $\vec{k}$ à deux dimensions.	27
Tableau 3	Position des structures par $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$ à 8K pour $\text{MoS}_2$ . Nos valeurs sont comparées avec celles de Fortin et Raga [8] obtenues par la même méthode, et avec celles obtenues par absorption.	66
Tableau 4	Position des structures par $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ et $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$ pour $\text{MoS}_2$ à 77K.	79

## Chapitre I

### INTRODUCTION

#### 1. Origine du projet

L'étude des propriétés optiques d'un semi-conducteur donne un grand nombre d'informations sur sa structure de bandes. C'est pourquoi depuis plus de vingt ans la spectroscopie du solide est devenue un outil important de la physique de l'état solide. La mesure de la lumière transmise ou réfléchiée par ce semi-conducteur requiert l'utilisation d'un détecteur, ce qui accroît la complexité expérimentale et peut aussi être une source de bruit. Pour pallier à cet inconvénient, la spectroscopie par photoconductivité a été introduite. Par cette technique, le semi-conducteur lui-même joue le rôle de détecteur; cependant une mesure par photoconductivité implique l'utilisation d'une source extérieure de voltage qui peut être, elle aussi, une source de bruit. L'outil idéal paraît donc l'effet photovoltaïque où la lumière incidente crée entre deux électrodes déposées sur l'échantillon une différence de potentiel que l'on prouvera reliée au coefficient d'absorption.

Le développement des techniques différentielles de modulation permet l'étude de la variation spectrale non plus du coefficient d'absorption, mais de sa dérivée par rapport à un paramètre physique tel que la température, la pression, ... . Cette dérivation est réalisée en appliquant au semi-conducteur une perturbation périodique produisant des variations plus ou moins importantes du coefficient d'absorption. Ces techniques différentielles de modulation ont été appliquées à de nombreux matériaux

et ont fourni des renseignements nouveaux et importants quant à leurs structures de bandes. La longueur d'onde est le paramètre modulateur qui donne les spectres différentiels les plus faciles à interpréter. Nous nous sommes proposés de faire une étude comparée de l'effet photovoltaïque et de la réflectivité, tous deux modulés en longueur d'onde, des semi-conducteurs lamellaires assez bien connus que sont le disulfure de molybdène, ou molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ), le séléniure de gallium ( $\text{GaSe}$ ) et le sulfure de gallium ( $\text{GaS}$ ). Il semble à l'auteur qu'à l'heure actuelle, une telle étude n'a jamais été rapportée dans la littérature. Pour de tels composés lamellaires, les liaisons entre les couches sont faibles (de type van der Waals). Il en résulte une forte anisotropie, et l'on peut les considérer comme des systèmes à deux dimensions. Les applications de ces cristaux sont multiples: -par exemple,  $\text{MoS}_2$ , que l'on trouve en grande quantité dans la nature, pourra être utilisé pour la fabrication de piles solaires; -Wilson et Yoffe <sup>[1]</sup> décrivent les applications de  $\text{MoS}_2$  et des alliages  $(\text{Nb/Mo})\text{S}_2$  pour la supraconductivité (température de transition élevée pour un échantillon fin, études sur la possible origine excitonique de la supraconductivité, ...).

## 2. Présentation des matériaux

### a) $\text{MoS}_2$

Wilson et Yoffe <sup>[1]</sup> dans leur article de revue sur les composés  $\text{MX}_2$  (métaux de transitions - dichalcogénides) donnent une description complète de la structure de  $\text{MoS}_2$ , dont il existe deux polytypes (3R et 2H) qui ne diffèrent que par l'empilement des couches. Ses propriétés optiques <sup>[2,3,4]</sup>

ont fait l'objet d'études poussées. Les spectres obtenus en absorption [5,6], effet photovoltaïque [7], photoconductivité [8,9], réflectivité [8,10] et magnétoabsorption [8,11] relèvent en général la présence de deux séries excitoniques A et B. Frindt et Yoffe [5] ont, les premiers, observé des niveaux excitoniques (série  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ , ainsi qu'une structure B sans compagnon, à 4.2K). Evans et Young [6,11] dans leurs expériences d'absorption et de magnétoabsorption ont observé à 77K les niveaux  $A_1$  à  $A_6$  et  $B_1$  à  $B_4$ . Ce résultat a été infirmé par la suite [8,12,13,14,15]. Fortin et Raga [8] ont observé  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$ . L'anomalie dans la position énergétique de  $A_1$  a été expliquée par ces auteurs, par une correction de cellule centrale ("central cell correction"). La structure de bandes de  $\text{MoS}_2$  a été calculée par la méthode des liaisons fortes ("tight binding method", Edmonson [16] et Bromley et al [17]) et par la méthode APW ("augmented plane wave", Mattheys [18] et Kasowski [19]). Les calculs théoriques prédisent tous deux la même séquence de bandes au point  $\Gamma$ , mais les transitions interbandes théoriques n'ont pas la même grandeur énergétique dans les deux cas, et donc les structures A et B ne sont pas attribuées aux mêmes transitions dans les deux méthodes.

#### b) GaSe

Ce semi-conducteur est un composé lamellaire dont quelques propriétés sont données par Wilson et Yoffe [1]. Ses propriétés optiques [20,21] ont été étudiées dans une large bande d'énergie (1.5 à 8 eV). La photoconductivité [22], l'effet photovoltaïque [23], l'électroréflectance [24], la réflectivité [25,26] et la magnétoabsorption [27,28,29] ont révélé la présence dans GaSe d'une transition directe d'origine excitonique dans la

région de 2.1 eV à 4.2K ainsi que de très fortes structures vers 3.4, 4, 5 et 6 eV. Brebner et Mooser<sup>[30]</sup> ont observé les quatre premiers niveaux d'une série excitonique à 4.2K. La structure de bandes a été calculée par la méthode des liaisons fortes (Bassani et al<sup>[26,32]</sup>, Kamimura<sup>[31]</sup>). Quoique Bassani<sup>[32]</sup> prouve que la transition d'énergie la plus faible est de  $\Gamma_1^+$  à  $\Gamma_3^+$  alors que Kamimura<sup>[31]</sup> la trouve de  $\Gamma_2^-$  à  $\Gamma_3^-$ , ces deux calculs donnent une énergie de transition à peu près identique, et surtout réaliste. Lieh Hak-Ping et al<sup>[33]</sup> essaient de raffiner le calcul théorique de Kamimura<sup>[31]</sup> en utilisant les données expérimentales de Halpern<sup>[27]</sup>.

### c) GaS

Ce semi-conducteur a été souvent étudié simultanément avec GaSe. L'analyse des résultats expérimentaux<sup>[22,23,26]</sup> ainsi que le calcul théorique de la structure de bandes<sup>[31,32,26]</sup> montre que la transition d'énergie la plus faible est de  $\Gamma_1^+$  à  $P_1^+$ , et son énergie est de 3 eV approximativement.

### 3. Plan de la thèse

La première partie de ce travail nous rappellera quelques notions fondamentales sur les transitions interbandes, les excitons et la magnéto-optique; nous étudierons ensuite l'effet photovoltaïque et la réflectivité du point de vue théorique; nous finirons par l'étude théorique de la modulation en longueur d'onde. Les dispositifs expérimentaux et les méthodes de mesure seront décrites dans le chapitre suivant qui sera conclu par une analyse de la résolution d'un montage conçu pour la modu-

lacion de longueur d'onde. Finalement, la dernière partie, et la plus importante, donnera l'essentiel des résultats expérimentaux, et des conclusions qui seront tirées au fur et à mesure; ce chapitre se divisera en trois sections où nous analyserons indépendamment les trois composés étudiés au cours de ce travail.

## Chapitre II

### RAPPELS THÉORIQUES

#### 1. Transitions interbandes

Le développement sur la théorie des transitions interbandes que nous exposons ci-dessous est issu d'articles plus complets publiés par Bassani [34] et Harbeke [35]. Cette théorie, fondée sur l'approximation à un électron, représente le modèle théorique le plus simple pour interpréter les mesures optiques, mais il néglige de nombreux phénomènes et, en particulier, l'interaction électron-trou, c'est-à-dire toute contribution excitonique.

##### a) Transitions directes

Le champ électromagnétique de la lumière incidente peut exciter un électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction. L'hamiltonien du système s'écrit:

$$H = \frac{1}{2m} \left[ \vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right]^2 + V(\vec{r}) \quad \dots(1)$$

où  $\vec{p}$  est le moment de l'électron,  $\vec{A}$  le potentiel vecteur du champ électromagnétique,  $c$  la vitesse de la lumière et  $V(\vec{r})$  le potentiel périodique du cristal. Au premier ordre, l'opérateur de perturbation dépendant du temps qui décrit l'interaction entre les électrons du cristal et la lumière est:

$$H'(\vec{r}, t) \approx \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad \dots(2)$$

La probabilité de transition pour un électron de passer de l'état

$\vec{k}_v$  d'énergie  $E_v(\vec{k}_v)$  de la bande de valence à l'état  $\vec{k}_c$  d'énergie  $E_c(\vec{k}_c)$  de la bande de conduction est définie par <sup>[36]</sup>:

$$W(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\vec{r} \psi_c^*(\vec{k}_c, \vec{r}, t') \vec{A} \cdot \vec{p} \psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t') \right|^2 \quad \dots(3)$$

où la limite d'intégration sur  $t'$  est choisie de façon que, pour  $t' = 0$ , l'état  $\vec{k}_c$  soit vide alors que  $\vec{k}_v$  est occupé. Les fonctions d'ondes  $\psi_v$  et  $\psi_c$  relatives aux bandes de valence et de conduction respectivement sont de la forme:

$$\psi_n(\vec{k}_n, \vec{r}, t) = \exp \left[ -i \frac{E_n(\vec{k}_n)}{\hbar} t \right] e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} u_n(\vec{k}_n, \vec{r}) \quad \dots(4)$$

où  $n$  représente  $v$  ou  $c$ , et où  $u_v$  et  $u_c$  sont des fonctions de Bloch ayant la périodicité du réseau.

Le potentiel vecteur  $\vec{A}$  d'une onde électromagnétique plane est donné par:

$$\vec{A} = A_0 \vec{e} e^{i(\vec{n} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \quad \dots(5)$$

où  $\vec{e}$  est le vecteur de polarisation de l'onde lumineuse,  $\vec{n}$  le vecteur d'onde de la lumière et c.c. désigne la quantité complexe conjuguée qui n'intervient qu'en émission et qui sera donc négligée.

Le nombre de transitions par unité de temps et de volume est obtenu en intégrant l'expression (3) où l'on a inclus l'expression (5), puis en sommant sur tous les vecteurs  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin. On obtient alors:

$$W_{vc}(\omega) = \frac{4\pi\hbar e^2}{m^2 c^2} A_0^2 \int \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \dots (6)$$

$$\text{où } \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc} = \int_V d\vec{r} e^{-i(\vec{k}_c - \vec{\eta}) \cdot \vec{r}} u_c^* \vec{e} \cdot \vec{\nabla} e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{r}} u_v \dots (7)$$

L'élément de matrice (7) n'est différent de zéro que si  $\vec{k}_c - \vec{\eta} = \vec{k}_v$ . Or  $|\vec{\eta}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  est beaucoup plus petit que  $|\vec{k}_c|$  ou  $|\vec{k}_v|$  qui sont de l'ordre de  $\frac{2\pi}{a}$  puisque  $\lambda$ , la longueur d'onde de la radiation incidente, est de beaucoup supérieure à  $a$ , la maille élémentaire. Nous obtenons donc la première règle de sélection: seules les transitions sans changement de vecteur d'onde ( $\vec{k}_c = \vec{k}_v$ ) sont permises. La seconde règle de sélection est donnée par la fonction  $\delta$  de l'expression (6): la probabilité de transition est non-nulle seulement si la différence d'énergie entre les états initial et final est égale à l'énergie du photon.

Les constantes optiques peuvent être déduites de l'expression (6). L'énergie dissipée par l'onde plane incidente est donnée par <sup>[37]</sup>:

$$W_{vc}(\omega) \cdot \hbar\omega = \frac{1}{2} \sigma \cdot E_0^2 \dots (8)$$

où  $\sigma$  est la conductivité du milieu et  $E_0$ , le champ électrique de l'onde plane, déterminée par <sup>[37]</sup>:  $\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ .

Puisque la partie imaginaire  $\epsilon_2$  de la constante diélectrique est égale à  $\frac{4\pi\sigma}{\omega}$  <sup>[37]</sup>, on peut écrire:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi\hbar e^2}{\pi m^2 \omega} \int d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \dots (9)$$

On prouvera dans la section suivante que  $\epsilon_2(\omega)$  peut être relié aisément au coefficient d'absorption qui est le paramètre fondamental.

b) Densité d'états combinée et points critiques

L'intégrale de volume dans l'équation (6) peut être transformée en une intégrale de surface en utilisant une propriété de la fonction  $\delta$ .

L'expression devient:

$$\epsilon_2(\omega) = 32 \frac{\hbar^2 e^2 \pi^2}{m^2 \omega^2} \int_S \frac{ds |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}^+|^2}{8\pi^3 |\vec{\nabla}_k (E_c - E_v)|_{E_c - E_v = \hbar\omega}} \quad \dots(10)$$

où  $ds$  est un élément de la surface définie par  $E_c - E_v = \hbar\omega$ . On définit la densité d'états combinée par

$$J_{vc}(\omega) = \int_S \frac{ds}{8\pi^3 |\vec{\nabla}_k (E_c - E_v)|_{E_c - E_v = \hbar\omega}} \quad \dots(11)$$

$|\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}^+|$  étant en général une quantité qui varie peu avec  $\omega$ , l'expression (10) montre que  $J_{vc}(\omega)$  va contribuer de façon prédominante à l'amplitude de  $\epsilon_2(\omega)$ . De plus,  $J_{vc}(\omega)$  présente de fortes discontinuités aux points de la zone Brillouin où

$$\nabla_k(E_c) = \nabla_k(E_v) = 0 \quad \dots(12)$$

ou plus généralement

$$\nabla_k(E_c) - \nabla_k(E_v) = 0 \quad \dots(13)$$

En développant la différence d'énergie  $E_c - E_v$  en série de Taylor au voisinage d'un point critique  $\vec{E}_0, \vec{k}_0$ , on obtient:

$$E_c - E_v = E_0 + \sum_{i=1}^3 a_i (\vec{k}_i - \vec{k}_{oi})^2 \quad \dots (14)$$

On distingue, suivant le signe des coefficients  $a_i$ , quatre points critiques  $M_0, M_1, M_2$  et  $M_3$ , et le comportement de  $J_{vc}(\omega)$  au voisinage de ces points est résumé sur le tableau 1 et représenté sur la figure 1.

Le tableau 2 résume le comportement de  $J_{vc}(\omega)$  dans l'espace  $\vec{k}$  à deux dimensions (ce dernier modèle est approprié pour décrire des composés lamellaires ou fortement anisotropes). On obtient dans ce cas trois points critiques:  $M_0, M_1$  et  $M_2$ .

Type de point critique	Coefficient			$\epsilon_2(\omega) \propto J_{vc}(\omega)$		Représenté sur
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$E < E_0$	$E > E_0$	
Minimum $M_0$	+	+	+	0	$C_0(E - E_0)^{1/2}$	figure 1 a)
Col $M_1$	+	+	-	$C_1 - C_2(E - E_0)^{1/2}$	$C_1$	figure 1 b)
Col $M_2$	+	-	-	$C_3$	$C_3 - C_4(E - E_0)^{1/2}$	figure 1 c)
Maximum $M_3$	-	-	-	$C_5(E - E_0)^{1/2}$	0	figure 1 d)

tableau 1 Densité d'états combinée dans l'espace  $\vec{k}$  à trois dimensions

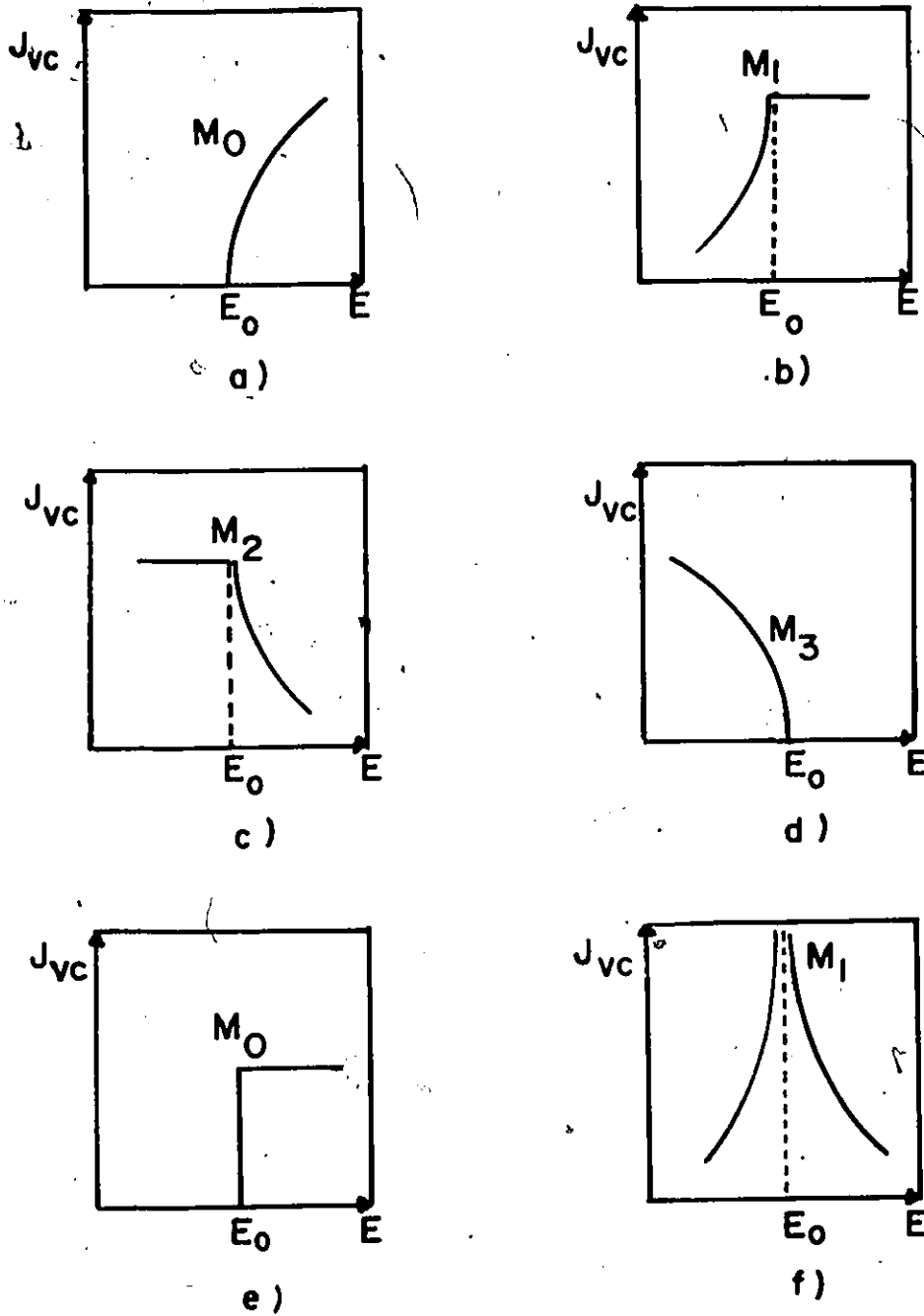


fig. 1: Fonction densité d'états combinée dans l'espace  $\vec{k}$  à trois dimensions ( a + d ) et à deux dimensions ( e et f ), d'après Greenaway<sup>38</sup> et Bassani<sup>34</sup>.

Type de point critique	Coefficient		$\epsilon_2(\omega) \propto J_{vc}(\omega)$		Représenté sur
	$a_1$	$a_2$	$E < E_0$	$E > E_0$	
$M_0$	+	+	0	$C_1$	figure 1 e)
$M_1$	+	-	singularité logarithmique		figure 1 f)
$M_2$	-	-	$C_2$	0	non-représenté

tableau 2 Densité d'états combinée dans l'espace  $\vec{k}$  à deux dimensions.

**Singularité logarithmique donnée par**

$$J_{vc}(\omega) = C_5 [\log (C_6 + (|\hbar\omega - E_0| + C_6)^{1/2}) - \frac{1}{2} \log |\hbar\omega - E_0|] \dots(15)$$

## 2. Excitons

Les propriétés fondamentales de l'exciton ont été largement décrites et on peut se référer aux articles de revue par Elliott<sup>[39]</sup>, Haken<sup>[40]</sup>, Nikitine<sup>[41]</sup>, Knox<sup>[42]</sup>, Gross<sup>[43]</sup> et Dimmock<sup>[44]</sup> pour une description complète du phénomène excitonique. Nous nous bornerons ici à donner les principales propriétés de l'exciton ainsi que son comportement sous l'influence des deux perturbations que sont la température et le champ magnétique.

Dans un semi-conducteur ou un isolant parfait, l'état fondamental est décrit, en théorie des bandes, à l'aide de la bande supérieure complètement occupée, dite bande de valence, et de la première bande vide, dite bande de conduction. Sous l'action d'une perturbation extérieure, il est

possible d'exciter le cristal, un électron quittant la bande de valence pour la bande de conduction. L'interaction entre cet électron et l'ensemble des autres électrons peut être décrite par une interaction coulombienne avec le "trou" créé dans la bande de valence. Il en résulte la formation d'une paire électron-trou appelée exciton, qui peut se traiter par analogie avec l'atome d'hydrogène et qui conduit à une série de niveaux énergétiques discrets. Il existe deux catégories d'exciton:

- l'exciton de Frenkel, fortement lié à un atome particulier du cristal, dont nous ne parlerons pas, puisqu'il ne s'applique pas au cas qui nous intéresse;

- l'exciton de Wannier qui, au contraire, est faiblement lié à un atome et peut, de ce fait, se mouvoir dans le cristal.

#### a) Théorie de l'exciton

La formation d'excitons a été expliquée par une interaction coulombienne entre l'électron et le trou du type  $-\frac{e^2}{r}$  où  $r$  est le rayon excitonique. Dans un solide, il existe des phénomènes d'écrantage qui impose un potentiel d'interaction du type  $-\frac{e^2}{\epsilon r}$  où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du solide. Pour le cas limite où le rayon excitonique est grand,  $\epsilon$  tend vers  $\epsilon_0$ , la constante diélectrique du solide alors que pour un rayon excitonique petit,  $\epsilon$  tend vers  $\epsilon_\infty$ , la constante diélectrique optique. Pour les cas intermédiaires  $\epsilon$  a une forme complexe décrite par Haken [40].

L'équation de Schrödinger pour l'exciton est:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} - E_n \right] \psi_{\text{ex}}(\vec{r}) = 0 \quad \dots (16)$$

où  $\psi_{ex}(\vec{r})$  est la fonction d'onde excitonique, et  $\mu$  est défini par

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} \quad \dots(17)$$

où  $m_e^*$  et  $m_t^*$  sont respectivement les masses efficaces de l'électron et du trou. L'expression (16) se résout directement par analogie avec le problème connu d'un atome d'hydrogène de charge  $\frac{e}{\epsilon}$ . Les énergies propres sont égales à

$$E_n = E_g - \frac{R_e}{n^2} \quad \dots(18)$$

où  $E_g$  est la séparation énergétique à  $k = 0$  entre les bandes de valence et de conduction, et  $R_e$  la constante de Rydberg excitonique qui s'exprime par:

$$R_e = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \quad \dots(19)$$

Nous étudions maintenant les caractéristiques d'un spectre d'absorption excitonique.

### b) Absorption excitonique

Le traitement complet du point de vue quantique du problème de l'exciton permet de définir la fonction d'onde excitonique  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ , où  $\vec{k}$  est la somme des vecteurs d'onde du trou et de l'électron (voir par exemple Dimmock [44]). La probabilité par unité de temps que le cristal fasse une transition de son état fondamental  $\psi_0$  à l'état excité  $\psi_{n,\vec{k}}$  s'exprime par [36]:

$$W = \frac{4\pi^2 e^2}{n_0 m^2 c \hbar^2 \omega} \left| \langle \psi_{n,\vec{k}} \left| \sum_i e^{i\vec{n} \cdot \vec{r}_i} \cdot \vec{r}_i \cdot \vec{e} \cdot \vec{\pi}_i \right| \psi_0 \rangle \right|^2 I(\omega) \quad \dots(20)$$

où  $\vec{n}$  et  $\vec{e}$  sont respectivement les vecteurs d'onde et de polarisation du photon incident de fréquence  $\omega$ ;  $\vec{\pi}_i$  est l'opérateur quasi-momentum du  $i^{\text{ème}}$  électron;  $n_0$  est l'indice de réfraction du cristal et  $I(\omega)$  est l'intensité de la radiation incidente d'énergie  $\hbar\omega$  correspondant à la séparation énergétique entre  $\psi_0$  et  $\psi^{n,\vec{k}}$ . Cette probabilité est proportionnelle à  $n^{-3}$  [44] et donc, l'intensité d'une ligne excitonique varie comme  $n^{-3}$  où  $n$  est le nombre quantique qui la caractérise.

L'étude de la variation du coefficient d'absorption près d'une singularité  $E_0$ ,  $\vec{k}_0$  révèle que, contrairement au cas précédent (tableau 1, fig. 1a)) le coefficient d'absorption est continu à  $E = E_0$ . Il faut donc noter que l'interaction électron-trou conduit non seulement à une série de niveaux discontinus, mais aussi à une importante modification de  $\epsilon_2(\omega)$  puisque le bord d'absorption lui-même n'apparaît plus, mais se mêle avec le quasi-continuum des niveaux excitoniques. Ceci est illustré sur la figure 2. En fait, Elliott et Loudon [47] et plus récemment Glinski, Song et Woolley [45] ont montré que l'absorption excitonique est plus forte que l'absorption interbande.

Concluons cette section en notant qu'une étude des symétries du cristal permet de déterminer quelles sont les règles de sélection pour les transmissions excitoniques directes. Dans le cas de la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), la transition  $n = 1$  est interdite alors que pour tout  $n$  supérieur ou égal à deux, elle est permise [45.5]. Les études faites jusqu'à ce jour sur  $\text{MoS}_2$  [6,8,11] et  $\text{GaSe}$  [30] n'ont montré aucune transition interdite.

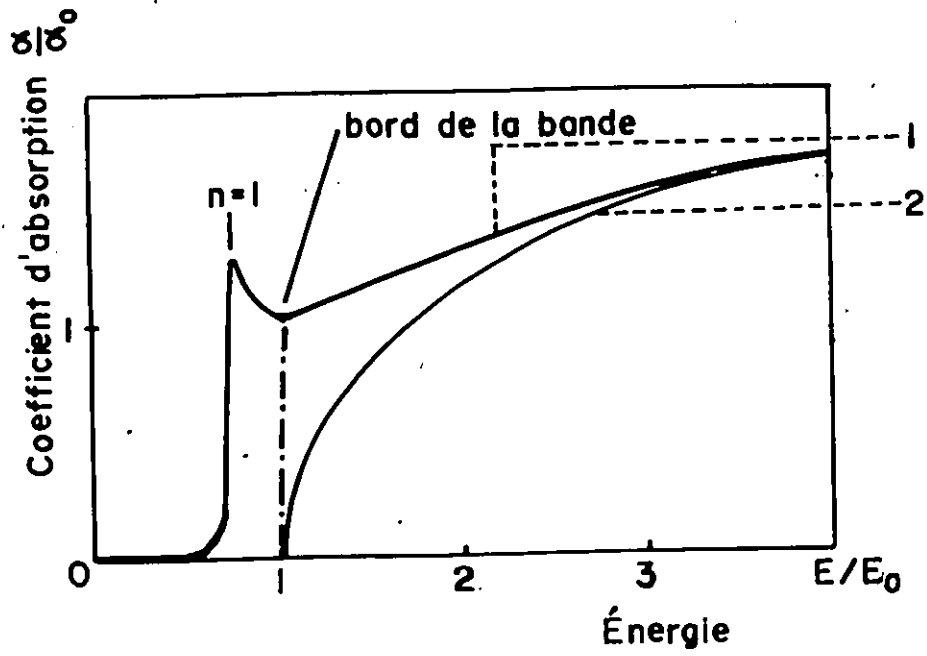


fig. 2: Variation du coefficient d'absorption en fonction de  $(\hbar\omega - E_0)/E_0$  si :

- 1) l'on tient compte des effets excitoniques;
- 2) l'on néglige les effets excitoniques.

$n = 1$  montre le premier niveau de la série excitonique; d'après Dimmock [44].

c) Excitons dans un champ magnétique

Le problème de l'exciton en présence d'un champ magnétique doit être traité par la théorie des masses effectives en présence de bandes dégénérées. Ce formalisme est complexe, mais il a été traité par plusieurs auteurs <sup>[42,44]</sup>. Le développement sur le comportement des excitons dans un champ magnétique que nous présentons ci-dessous est issu d'un article de revue publié par Mavroides <sup>[46]</sup>. Si l'on tient compte des effets excitoniques, l'équation de Schrödinger pour un cristal en présence d'un champ magnétique peut s'écrire comme <sup>[46]</sup>:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{i\hbar e}{2c} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_t^*} \right) \vec{H} \cdot \vec{r} \times \vec{\nabla} + \frac{e^2}{8\mu c^2} (\vec{H} \times \vec{r})^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right\} \phi_n(\vec{r}) = E_n \phi_n(\vec{r}) \quad \dots(21)$$

où  $\phi_n(\vec{r})$  est la fonction d'onde du mouvement relatif du trou et de l'électron. Cette équation ne peut pas être résolue analytiquement. C'est pourquoi on introduit un paramètre  $2\beta$ ,  $\beta$  étant le rapport entre l'énergie magnétique  $\frac{\hbar e H}{\mu c}$  et l'énergie coulombienne  $\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon}$ .  $\beta$ , qui peut s'exprimer par:

$$\beta = \frac{\epsilon^2 \hbar^3 H}{\mu^2 e^3 c} \quad \dots(21a)$$

permet la différentiation entre les cas de champs fort ( $\beta \gg 1$ ) ou faible ( $\beta \ll 1$ ). Si  $\beta$  est beaucoup plus grand que 1, le terme d'origine coulombienne dans l'expression (21) peut être négligé et cette équation (21) se résout alors exactement <sup>[47]</sup>. Dans le cas des matériaux étudiés au cours de ce travail, l'approximation du champ faible ( $\beta \ll 1$ ) était la

seule valable. Par exemple  $\beta = 1$  correspond pour  $\text{MoS}_2$  à un champ de 150 kG. Le troisième terme de l'expression (21) est alors beaucoup moins important que le deuxième, qui peut donc être traité comme une perturbation par rapport à l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène:

$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r}$ . L'expression (21) peut être résolue, et conduit à un déplacement des niveaux excitoniques donné par:

$$\Delta E = \frac{\hbar e}{2c} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_t^*} \right) H \quad (\ell = 1, m_\ell = \pm 1) \quad \dots (22)$$

L'expression (22) décrit une sorte d'effet Zeeman pour les excitons.

Si les masses efficaces du trou et de l'électron sont les mêmes, le terme linéaire en H s'annule dans l'expression (21). En traitant alors le troisième terme de l'équation (21) comme une perturbation, un déplacement vérifiant (voir Song <sup>[47.5]</sup>, Van Vleck <sup>[47.75]</sup>):

$$\Delta E = \left[ \frac{5}{2} - \frac{3\ell(\ell+1)}{2n^2} - \frac{1}{2n^2} \right] \left[ \frac{2\ell^2 + 2\ell - 2 + 2m_\ell^2}{(2\ell - 1)(2\ell + 3)} \right] n^4 \frac{\epsilon^2 \hbar^4 H^2}{8\mu^3 c^2 e^2} \dots (23)$$

(n,  $\ell$  et  $m_\ell$ : nombres quantiques principal, azimuthal et magnétique), ce qui donne pour l'état s pour  $n \geq 2$ :

$$\Delta E_s = \frac{5}{3} \frac{\epsilon^2 \hbar^4 H^2}{8\mu^3 c^2 e^2} n^4 \quad \dots (24)$$

peut être dérivé. Les lignes excitoniques se déplacent donc diamagnétiquement, et proportionnellement à  $n^4$  (n étant le nombre quantique associé à cette ligne excitonique) et à  $\mu^{-3}$ .  $\text{MoS}_2$  entre dans cette catégorie puisque  $m_e^* \approx m_t^* |^8|$ , mais  $\mu$  est assez grand ( $\mu = 0.4 m_0 |^8|$ ), ce qui rend problématique l'observation d'un tel déplacement. On montrera que GaSe aussi entre dans cette catégorie.

d) Influence de la température sur le spectre excitonique

Le déplacement du spectre est lié à celui des bandes qui a pour origine la variation du volume de la cellule élémentaire et la diffusion des porteurs. La première cause peut être analysée dans le cadre de la théorie du potentiel de déformation [48,49] et produit, à basse température, un déplacement proportionnel à T. L'effet de la diffusion des porteurs peut être étudié à l'aide d'une théorie de perturbation du deuxième ordre, et a été traité par Fan [48]. Ce modèle prévoit que les coefficients de température ( $\frac{\partial E}{\partial T}$ ) doivent passer d'une valeur presque nulle à basse température à une valeur négative constante à haute température.

La largeur des raies excitoniques est reliée, en partie, à la durée de vie de l'exciton déterminée principalement par les diffusions dues aux phonons et aux impuretés [50]. Toyozawa [50], dans une théorie considérant que les impuretés sont en faible quantité et ne modifient pas leur environnement de façon trop considérable, montre qu'on doit observer une raie de forme lorentzienne dont la largeur est proportionnelle à la concentration en centres de diffusion.

3. Magnéto-optique

Un des buts de cette étude était d'observer et d'analyser les effets quantiques imposés par un champ magnétique externe sur les transitions interbandes pour pouvoir déterminer certains des paramètres de bandes des matériaux étudiés. Nous n'introduisons ici que la théorie de Landau [51], dont nous ne donnerons que les résultats. On obtient pour les positions énergétiques des bandes de valence et de conduction :

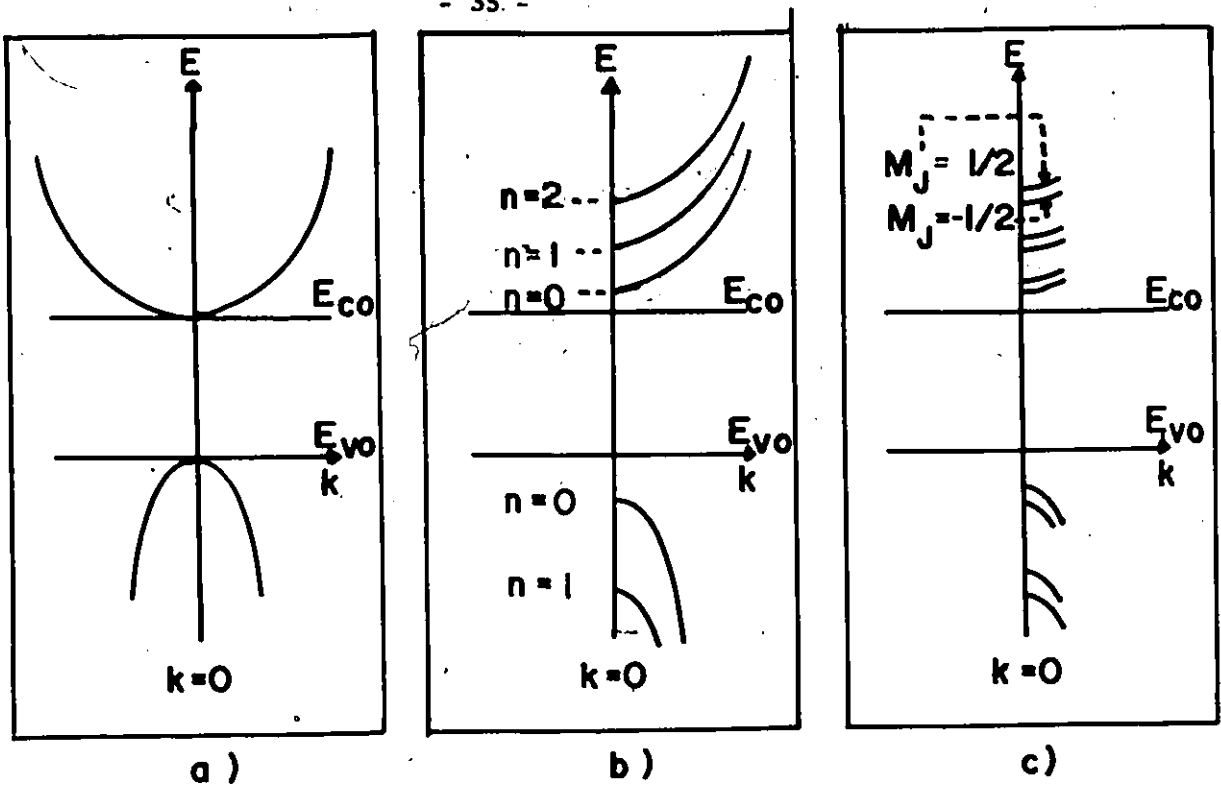


fig. 3: Comportement des bandes si  
 a)  $B = 0$   
 b)  $B \neq 0$ , spins négligés  
 c)  $B \neq 0$ , spins non-négligés.

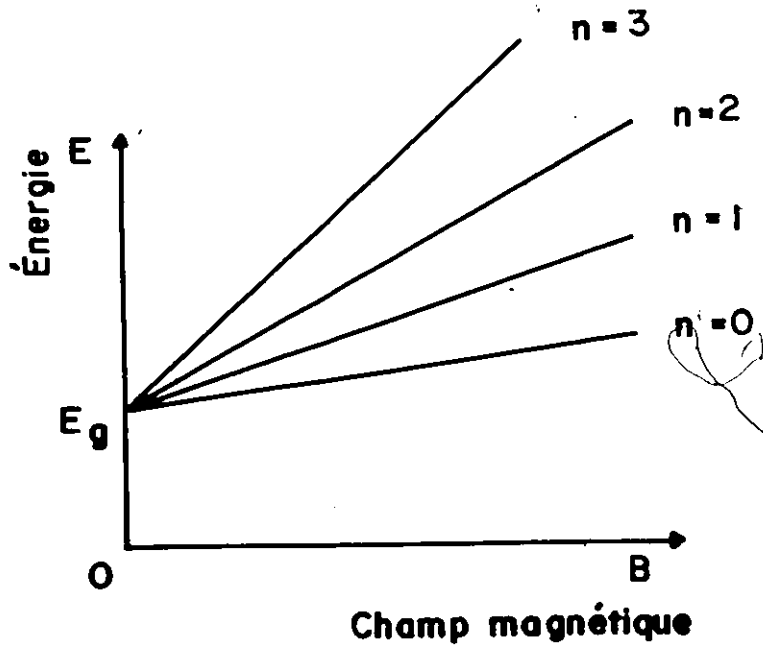


fig. 4: Position énergétique des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique. Les droites convergent à  $E_g$

$$E_c = E_{co} + \frac{\hbar k_z^2}{2m_c^*} + (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{cc} + g_c \beta B M_j \quad \dots (25)$$

$$\text{et } E_v = E_{vo} - \frac{\hbar k_z^2}{2m_v^*} - (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{cv} + g_v \beta B M_j \quad \dots (26)$$

où  $M_j = \pm \frac{1}{2}$ ,  $\omega_{cc} = \frac{eB}{m_c^*}$  et  $\omega_{cv} = \frac{eB}{m_v^*}$  sont les fréquences cyclotroniques dans les bandes de conduction et de valence,  $g_c$  et  $g_v$  les facteurs gyro-magnétiques [52] et  $E_{co}$  et  $E_{vo}$  les positions respectives des bandes à  $B = 0$ . La figure 3 illustre l'effet du champ magnétique sur les bandes. Les règles de sélection imposent  $\Delta n = 0$  pour une transition interbande. La figure 4 représente un graphique idéal pour de telles transitions. Cette famille de droite doit converger vers  $E_g$  qui peut alors être déterminé avec précision. La pente de ces droites est proportionnelle à  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$ . Il faut noter que cette théorie néglige tout effet excitonique que l'on a montré très important et néglige aussi tout effet dû à la non-parabolicité des bandes. Des théories plus raffinées (Luttinger, [52.25] Pidgeon et Brown [52.50] et Altarelli [52.75]) ont été développées pour tenir compte de ces effets.

#### 4. Effet photovoltaïque

Nous avons étudié au cours de ce travail la réponse à une illumination d'une barrière de potentiel à un contact métal-semi-conducteur. Cet effet photovoltaïque a été traité par plusieurs auteurs (Sze [53], Tauc [54]) ainsi que par Rochon [55]; nous nous servons de cette dernière référence ([55]) dans le développement ci-dessous.

Si l'on considère un métal et un semi-conducteur dont les potentiels

d'extraction sont différents, le contact M - S dans son état d'équilibre est représenté par

$$- J_{-0}^m + J_{-0}^s - J_{+0}^s = 0 \quad \dots(27)$$

où les J sont des densités de courant, les indices +, -, m, s et o représentant respectivement les électrons, les trous, le métal, le semi-conducteur et une barrière non-illuminée (figure 5a).

Si un photon d'énergie  $\hbar\omega$  est incident à la barrière, deux transitions sont possibles :

-  $\hbar\omega > q\phi_B$ , le photon induit alors une transition d'un électron du métal dans le semiconducteur (figure 5b);

-  $\hbar\omega > E_g$ , le photon crée alors une paire électron-trou près de la barrière (figure 5b).

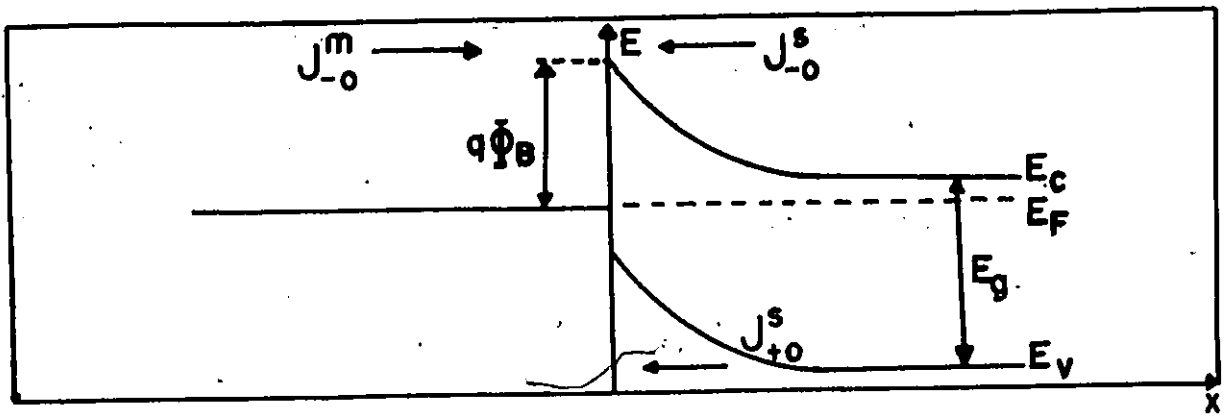
Comme dans la plupart des semi-conducteurs il est justifié de considérer la mobilité des trous comme négligeable par rapport à celle des électrons, la radiation incidente n'engendre qu'une densité de courant électronique  $J_f$  dans le semi-conducteur. La nouvelle condition d'équilibre implique un changement dans  $J_{-0}^m$ .

On obtient donc une nouvelle équation d'équilibre:

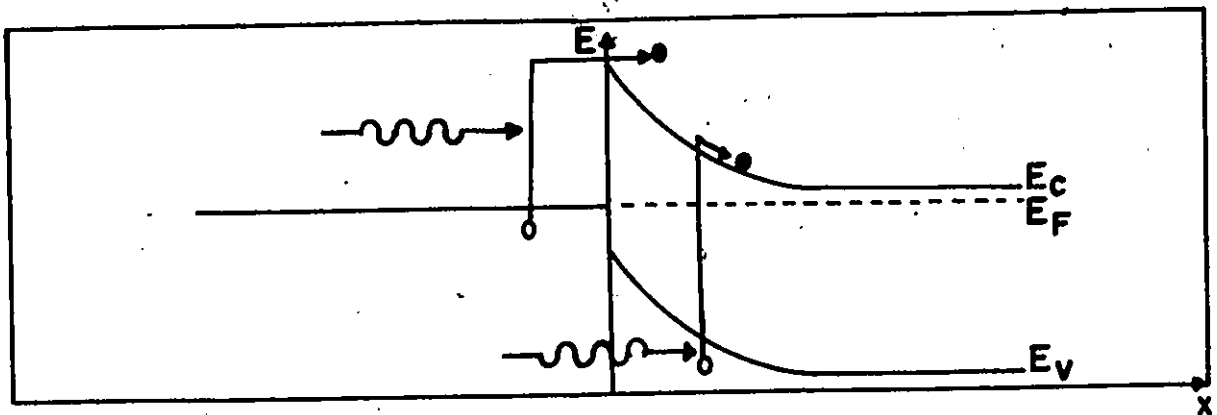
$$-J_{-}^m + J_{-0}^s - J_f - J_{+0}^s = 0 \quad \dots(28)$$

Il en résulte que le métal se charge négativement et le semiconducteur positivement, créant ainsi une différence de potentiel  $q\phi$ .  $J_{-0}^m$  et  $J_{-}^m$  sont reliés par <sup>53</sup> | :

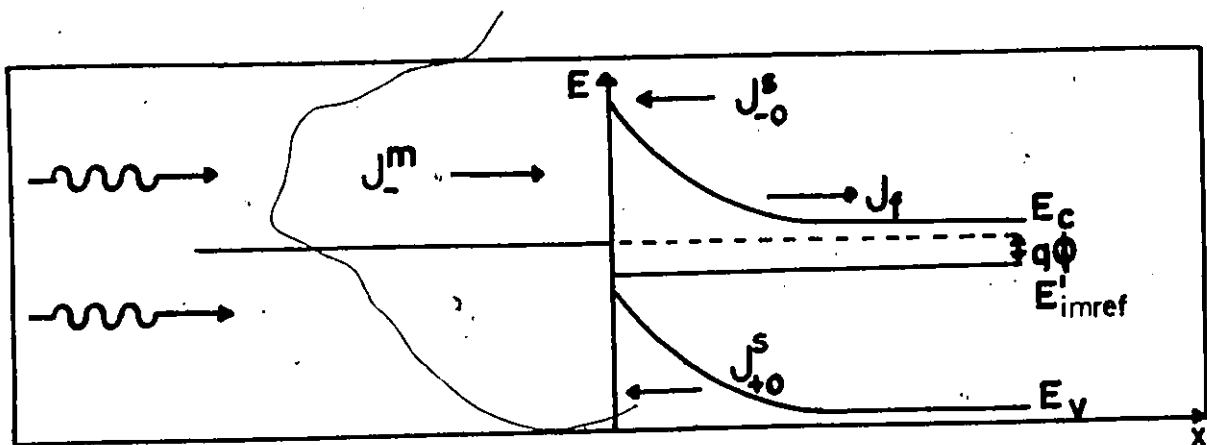
$$J_{-}^m = J_{-0}^m \exp \left[ \frac{q\phi}{kT} \right] \quad \dots(29)$$



a ) non-illuminée



b ) genres de transition



c ) illuminée

← Métal → ← Semiconducteur →

fig. 5: Barrière métal-semi-conducteur

Si l'on définit

$$J_0 = J_{+0}^S - J_{-0}^S \quad \dots(30)$$

l'expression (29) peut s'écrire comme

$$q\phi = kT \ln \left( \frac{J_f}{J_0} + 1 \right), \quad \dots(31)$$

d'où ~~l'on trouve~~ la différence de potentiel mesurée aux bornes de l'échantillon

$$V_{pv} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{J_f}{J_0} + 1 \right) \quad \dots(32)$$

L'interprétation d'un spectre photovoltaïque est donc reliée à l'étude de  $J_f$  et nous nous proposons donc maintenant de dériver une relation entre  $J_f(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ .

$J_f$  peut s'écrire <sup>[53]</sup>

$$J_f = \sigma_f E \quad \dots(33)$$

où  $\sigma_f$  est la conductivité électrique et E le champ électrique à la barrière.

Le profil de E à la barrière est supposé le même que dans une jonction

p - n abrupte <sup>[53]</sup> et est illustré par la figure 6. Pour une énergie

$\hbar\omega > E_g$ , le coefficient d'absorption est fort, ce qui permet d'affirmer

que tous les électrons sont créés dans une région très petite qui, d'après

Sze <sup>[53]</sup> est de l'ordre de grandeur de la largeur de la zone d'épuisement

("depletion width") W.

La conductivité peut s'écrire

$$\sigma_f = q\mu_n n_f \quad \dots(34)$$

où  $\mu_n$  est la mobilité macroscopique des électrons et  $n_f$  la densité d'électrons, créés par la radiation incidente, que l'on peut écrire:

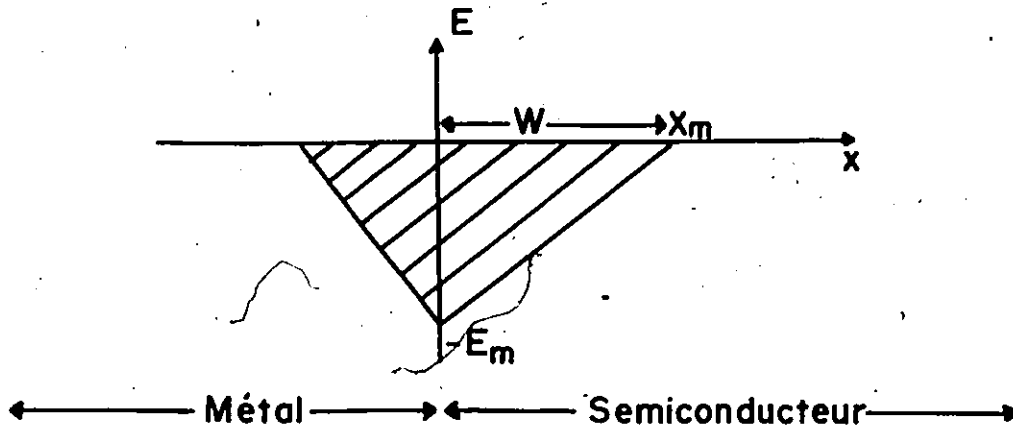


fig. 6: Configuration du champ électrique à une barrière métal-semi-conducteur d'après Sze |<sup>53</sup>|.

$$\eta_f = I_0 \eta \alpha(\omega) e^{-\alpha(\omega)x} \tau \quad \dots(35)$$

où  $I_0$  est l'intensité de la radiation incidente,  $\eta$  l'efficacité quantique,  $\alpha(\omega)$  le coefficient d'absorption et  $\tau$  la durée de la vie de la paire électron-trou. Si l'on exprime  $E(x)$  par:

$$E(x) = \frac{qN_0}{\epsilon_s} (W - x) \quad \dots(36)$$

où  $\epsilon_s$  est la permittivité effective du semi-conducteur, nous obtenons pour  $J_f(x)$

$$J_f(x) = \frac{q^2 N_0}{\epsilon_s} \mu_n I_0 \eta \tau \alpha(\omega) e^{-\alpha(\omega)W} (W - x) \quad \dots(37)$$

La densité de courant totale est donc :

$$J_f = \int_0^W J_f(x) dx = \frac{q^2 N_0}{\epsilon_s} \mu_n I_0 n \tau \left[ W - \frac{1}{\alpha(\omega)} + \frac{e^{-\alpha(\omega)W}}{\alpha(\omega)} \right] \dots (38)$$

La relation  $J_f(\omega) \propto \alpha(\omega)$  n'est pas simple, mais une analyse mathématique plus poussée (donnée en Appendice) montre qu'un maximum du coefficient d'absorption correspond à un maximum dans  $J_f(\omega)$ , et donc d'après l'expression (32) cela doit correspondre à un maximum de photovoltage, la fonction log étant monotone croissante.

### 5. Constantes optiques et réflectivité

L'interaction d'une radiation électromagnétique avec un milieu absorbant est complètement décrite par la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  où  $\omega$  est la fréquence de la radiation incidente. On définit alors un indice de réfraction complexe  $N = n + ik$  où  $n$  est l'indice de réfraction réel et  $k$  l'indice d'absorption, et en utilisant  $N^2 = \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , on obtient

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= \epsilon_1 \\ 2nk &= \epsilon_2 \end{aligned} \dots (39)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un milieu ne dépend que de  $\epsilon_2$

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2 \dots (40)$$

alors que le coefficient de réflexion  $R$  dépend de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \{2\epsilon_1 + 2(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}}\} + 1}{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \{2\epsilon_1 + 2(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}}\} + 1} \dots (41)$$

Les mesures d'absorption sont par conséquent le moyen le plus direct d'évaluer  $\epsilon_2$ . On peut montrer, <sup>[8]</sup> que si l'indice d'atténuation  $k$  est beaucoup plus petit que l'indice de réfraction  $n$  (ce qui est le cas de  $\text{MoS}_2$  <sup>[5,6]</sup>), le coefficient de réflexion reproduit  $\epsilon_1$  assez fidèlement.  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  peuvent s'exprimer, au voisinage d'un point critique  $\omega_0$  par <sup>[56,8]</sup>:

$$\epsilon_1 = n_\infty^2 + \frac{f (\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + g^2}, \quad \epsilon_2 = \frac{1}{2} \frac{f}{(\omega_0 - \omega)^2 + g^2} \dots (42)$$

où  $f$  est l'intensité d'oscillateur ("oscillator strength"),  $g$  le facteur d'amortissement et  $n_\infty$  l'indice de réfraction sans contribution excitonique. A  $\omega = \omega_0$ , l'absorption montrera un maximum alors que la réflexion montrera un point d'inflexion que l'on détectera comme un minimum dans le spectre dérivé.

## 6. Étude de la modulation en longueur d'onde

Pour l'étude d'une raie d'absorption, on est souvent gêné par le fond continu sur lequel elle apparaît, soit parce que celui-ci est plus ou moins bien connu, soit parce que la raie est peu intense. Les méthodes différentielles permettent l'élimination de ce fond continu. Cardona <sup>[56]</sup> analyse diverses techniques de modulation et donne la description la plus complète disponible à l'heure actuelle de la modulation en longueur d'onde. Supposons que la lumière incidente sur l'échantillon soit une fonction périodique décrite par :

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \cos \Omega t \dots (43)$$

où  $\Delta\lambda$  est beaucoup plus petit que  $\lambda_0$ . Le signal recueilli, qui peut être

tout aussi bien le photovoltage ou le signal à la sortie du détecteur, varie en fonction du temps suivant:

$$F(\lambda) = F(\lambda_0 + \Delta\lambda \cos \Omega t) \quad \dots(44)$$

que l'on peut développer en série de Taylor autour de  $\lambda_0$ :

$$\begin{aligned} F(\lambda) &= F(\lambda_0) + \left. \frac{dF}{d\lambda} \right|_{\lambda_0} \Delta\lambda \cos \Omega t + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2F}{d\lambda^2} \right|_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \cos^2 \Omega t \\ &\quad + \frac{1}{6} \left. \frac{d^3F}{d\lambda^3} \right|_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^3 \cos^3 \Omega t + \dots \\ &= \{F(\lambda_0) + \frac{1}{4} \left. \frac{d^2F}{d\lambda^2} \right|_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2\} + \left\{ \left. \frac{dF}{d\lambda} \right|_{\lambda_0} + \frac{1}{8} \left. \frac{d^3F}{d\lambda^3} \right|_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \right\} (\Delta\lambda) \cos \Omega t + \dots \\ &= F(\lambda_0) + \left. \frac{dF}{d\lambda} \right|_{\lambda_0} \Delta\lambda \cos \Omega t + \frac{1}{4} \left. \frac{d^2F}{d\lambda^2} \right|_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \cos^2 \Omega t + \dots \quad \dots(45) \end{aligned}$$

où dans la dernière expression, nous avons négligé les termes en  $(\Delta\lambda)^2$ . Une analyse de Fourier du signal  $F(\lambda)$  permet donc d'obtenir toutes les dérivées de  $F(\lambda)$ . La figure 7 illustre cette théorie par trois spectres que nous avons obtenus au cours de ce travail. Le spectre direct n'a pas pu être obtenu complètement pour des raisons expérimentales. Les spectres montrés sur la figure 7 n'ont pas été corrigés pour les structures du système optique, et ceci explique le déplacement apparent du zéro dans les graphiques  $\frac{\Delta P_V}{\Delta\lambda}$  et  $\frac{\Delta^2 P_V}{\Delta\lambda^2}$ .

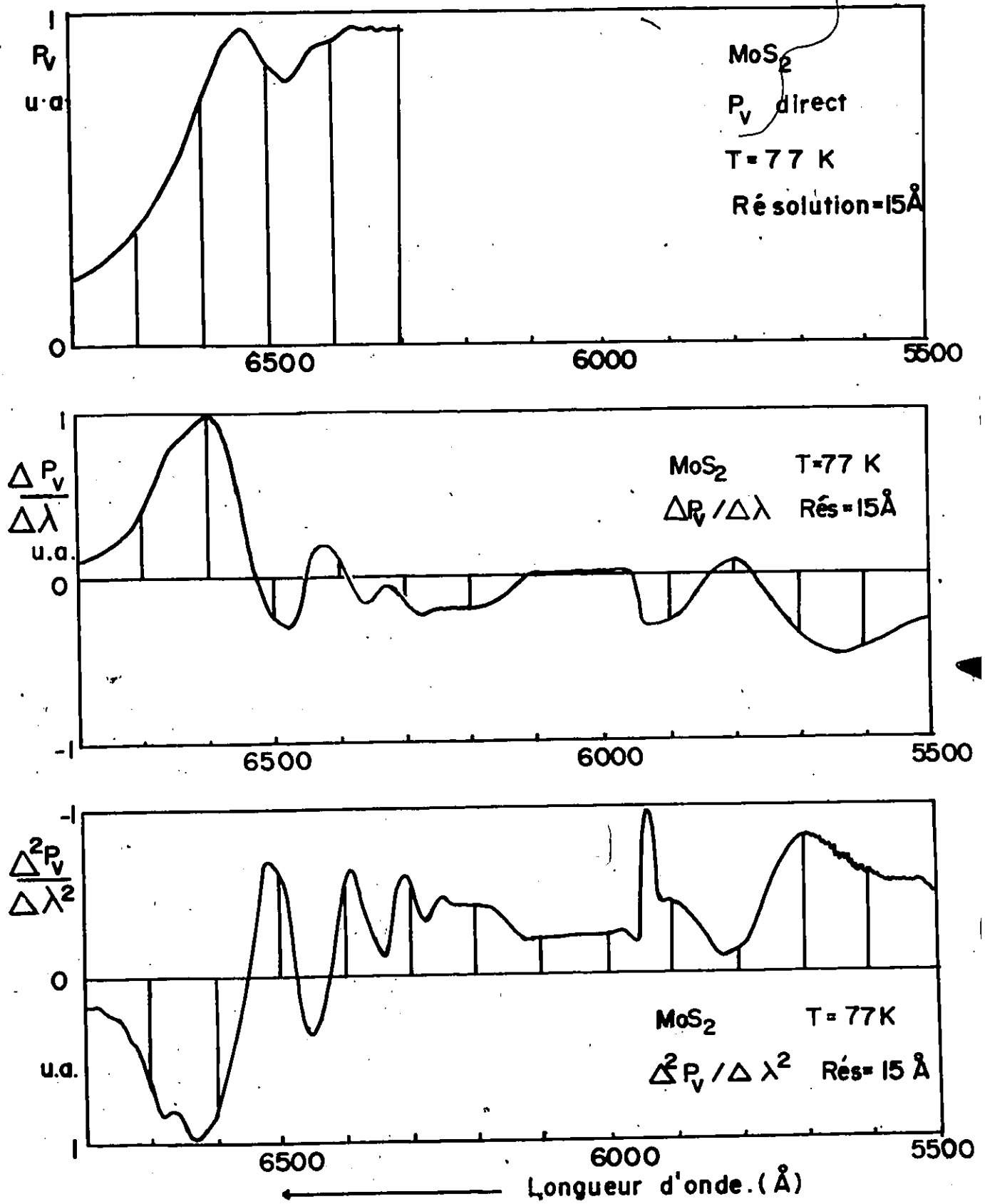


fig. 7:  $P_v$ ,  $\frac{\Delta P_v}{\Delta \lambda}$  et  $\frac{\Delta^2 P_v}{\Delta \lambda^2}$  en fonction de  $\lambda$  pour MoS<sub>2</sub> (T = 77K).

### Chapitre III

#### DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES DE MESURES

Pour réaliser les mesures que nous présenterons dans le chapitre suivant, nous avons adapté le système décrit par Filion<sup>[57]</sup> à notre problème. Nous décrirons tout d'abord le mode de préparation des cristaux étudiés, puis les dispositifs cryogéniques (cryostats, aimant supraconducteur à 4.2K, porte-échantillon), optiques (spectromètre, modulateur de longueur d'onde) et électroniques. Nous concluons ce chapitre par une analyse de la résolution d'un montage conçu pour la modulation de longueur d'onde.

#### 1. Échantillons

Le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) étudié au cours de ce travail est d'origine naturelle, et provient du parc de la Gatineau au Nord d'Ottawa. Fortin et al<sup>[8]</sup> ont montré que les positions énergétiques des structures spectrales observées sont les mêmes sur des échantillons naturels ou synthétiques, mais que ces structures sont mieux définies pour les cristaux naturels.

Le séléniure de gallium (GaSe) et le sulfure de gallium (GaS) sont des composés synthétiques obtenus par réaction de transport à l'Université de Montréal. Ces échantillons, qui nous ont été gracieusement fournis par le docteur S. Jandl, se présentent sous deux formes:

- des flocons dont les dimensions approximatives sont 5 x 3 mm x mm pour une épaisseur de 10 à 100 $\mu$ ,

- des monocristaux obtenus à partir des flocons par procédé Brigdman.

Ces trois matériaux sont des composés en couches et se préparent donc aisément pour la réflectivité. Un simple clivage permet d'obtenir une surface pratiquement parfaite pour des mesures de réflectivité, et ce, sans polissage mécanique ni décapage chimique d'aucune sorte. Les mesures par effet photovoltaïque sont effectuées sur des échantillons préparés en configuration dite "sandwich" dont une représentation schématique est donnée sur la figure 8. La préparation d'un tel échantillon se fait en cinq étapes:

- amincissement de l'échantillon par clivages successifs des deux surfaces jusqu'à une épaisseur de quelques dixièmes de millimètres;
- déposition par évaporation d'une couche d'indium relativement épaisse ( $\approx 1 - 5 \mu$ ) sur une des surfaces de l'échantillon;
- diffusion de l'indium dans l'échantillon qui est placé dans un four à atmosphère d'azote, chauffé jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$ , maintenu à cette température pendant quelques secondes et refroidi lentement jusqu'à température ambiante;
- déposition par évaporation d'une couche de cuivre semi-transparente sur la surface opposée de l'échantillon (la transmission de cette couche est typiquement de l'ordre de 20% dans la région spectrale qui nous intéresse);
- et finalement des fils d'or sont soudés aux deux électrodes avec de la peinture d'argent.

Les courbes I - V montrent que le contact en cuivre donne une barrière de Schottky et le contact en indium un contact ohmique. Le photovoltage est mesuré entre les deux fils d'or.

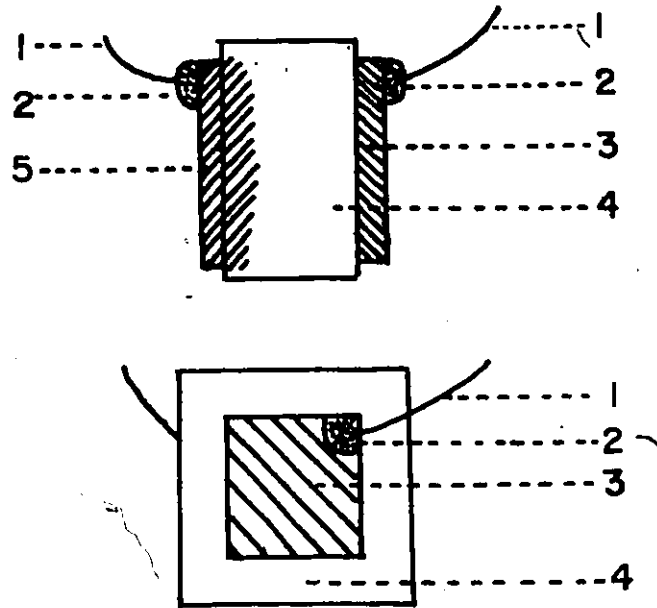


fig. 8: Échantillon préparé pour une mesure de photovoltage

1. fil d'or
2. peinture d'argent
3. surface semi-transparente en cuivre
4. échantillon
5. contact diffusé en indium.

## 2. Dispositifs cryogéniques

### a) Cryostats

Pour satisfaire les différentes conditions d'expériences que nous avons rencontrées, nous avons utilisés trois cryostats. Toutes les mesures préliminaires ont été faites dans un cryostat en acier inoxydable fabriqué suivant les plans de Fortin <sup>[58]</sup> dans l'atelier du département. Les échantillons qui, dans ce cryostat, sont sous vide, sont refroidis par contact avec le porte-échantillon (en cuivre) creux, rempli d'azote liquide. Une température de l'ordre de 100K est obtenue au niveau des échantillons.

Les mesures en champ magnétique à 4,2K ont été effectuées dans un cryostat construit par Sulfrin Cryogenics, et décrit par Filion |<sup>57</sup>|. Une bobine supraconductrice à 4.2K pouvant donner jusqu'à 73.5 kG et une chambre expérimentale que l'on peut remplir d'un gaz d'échange sont les deux caractéristiques principales de ce cryostat. La masse importante ( $\approx 30$  kg) qu'il faut refroidir est un inconvénient majeur puisque 15 à 20 litres d'hélium liquide sont requis pour le refroidissement et 3 litres par heure pour compenser les pertes thermiques. Pour pallier à cette difficulté, Fortin et Rochon |<sup>59</sup>| ont fait les plans d'un cryostat portable ( $\approx 10$  kg), fabriqué dans l'atelier du département, que nous allons décrire en plus de détails (figure 9).

Ce cryostat, d'ouverture f/6.8, comporte une chambre expérimentale indépendante qui peut être remplie d'hélium gazeux à basse pression. Le refroidissement des échantillons se fait alors par contact avec un gaz, ce qui est plus efficace que par contact avec un porte-échantillon. Cette technique permet en plus d'assurer que les échantillons et les thermomètres placés dans la chambre indépendante sont à la même température. Une légère fuite thermique limite la température à 7K si le gaz d'échange est mis à pression atmosphérique à température ambiante. L'accès à cette chambre est aisé. L'étanchéité entre les différentes composantes du cryostat est assurée par des joints toriques en caoutchouc ("O-ring") pour les pièces qui restent toujours à température ambiante et par des joints en indium pour celles qui sont soumises à des variations de température. Le passage du courant entre l'extérieur et l'intérieur de la chambre est assuré par huit tiges métalliques qui traversent une

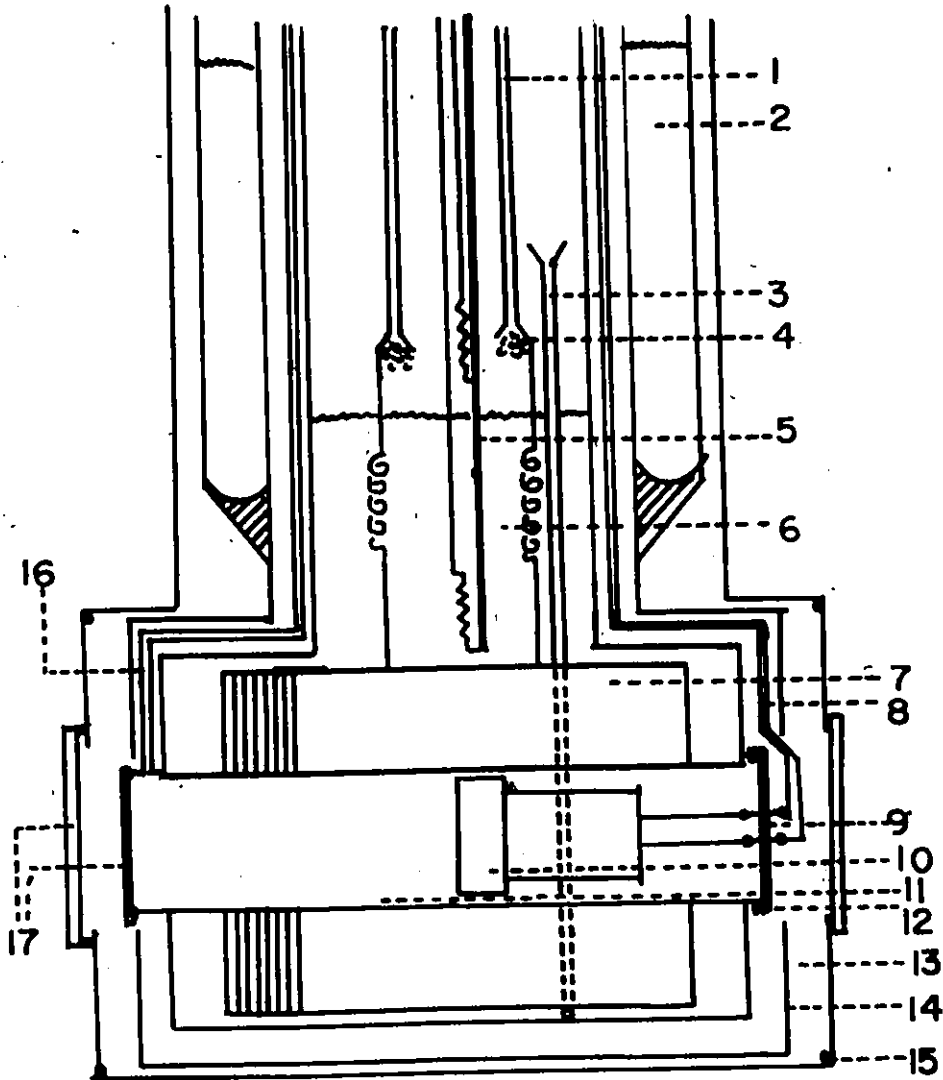


fig. 9: Partie inférieure du petit cryostat à chambre indépendante

1. récupération d'hélium et amenée de courant vers l'aimant
2. azote liquide
3. tube pour guider l'hélium liquide sous l'aimant
4. mousse de cuivre
5. résistances pour le contrôle du niveau d'hélium
6. hélium liquide ou autre liquide cryogénique
7. aimant supraconducteur
8. fils
9. amenées de courant ("feedthrough")
10. porte-échantillon
11. chambre expérimentale
12. joint d'indium
13. vide
14. écran anti-radiation
15. joints toriques en caoutchouc
16. amenée d'hélium gazeux dans la chambre expérimentale
17. fenêtres en quartz.

rondelle de céramique soudée sans contrainte à un anneau en acier inoxydable formant une des extrémités de la chambre. L'autre est faite d'une fenêtre en quartz dont le montage est décrit par Filion [57].. La chambre est entourée d'une bobine supraconductrice à 4.2K construite par la compagnie "Supraconducteur et Cryogénie du Canada, Limitée". Son facteur de champ est .693 kG/Amp et un champ de 30 kG est facile à obtenir.

La chaleur de vaporisation de l'hélium liquide étant beaucoup plus faible que la chaleur spécifique de l'hélium gazeux, un tube (noté 3 sur la figure 9) guide l'hélium liquide sous la bobine. Il se vaporise en ce point et la vapeur créée refroidit efficacement la bobine. L'hélium gazeux est ensuite récupéré par les deux tubes creux cylindriques en cuivre qui servent aussi à l'alimentation du solénoïde. Cette technique permet de refroidir efficacement les fils d'alimentation dans lesquels peuvent passer jusqu'à 50 ampères. Ce système est très économique puisque deux litres d'hélium liquide sont suffisants pour rendre la bobine supraconductrice et remplir le cryostat. Moins d'un litre à l'heure suffit pour maintenir le bon niveau d'hélium (ce niveau est contrôlé par différentes résistances au carbone placées le long d'une tige en acier inoxydable qui descend dans le cryostat).

Notons pour conclure que le vide est obtenu par un groupe de pompage qui comprend une pompe primaire (mécanique) et une pompe secondaire (à diffusion d'huile) permettant d'obtenir en 3 - 4 heures un vide de  $10^{-5}$  Torr dans le cryostat.

#### b) Aimants supraconducteurs à 4.2K

Nous disposons dans notre laboratoire de deux aimants supraconducteurs

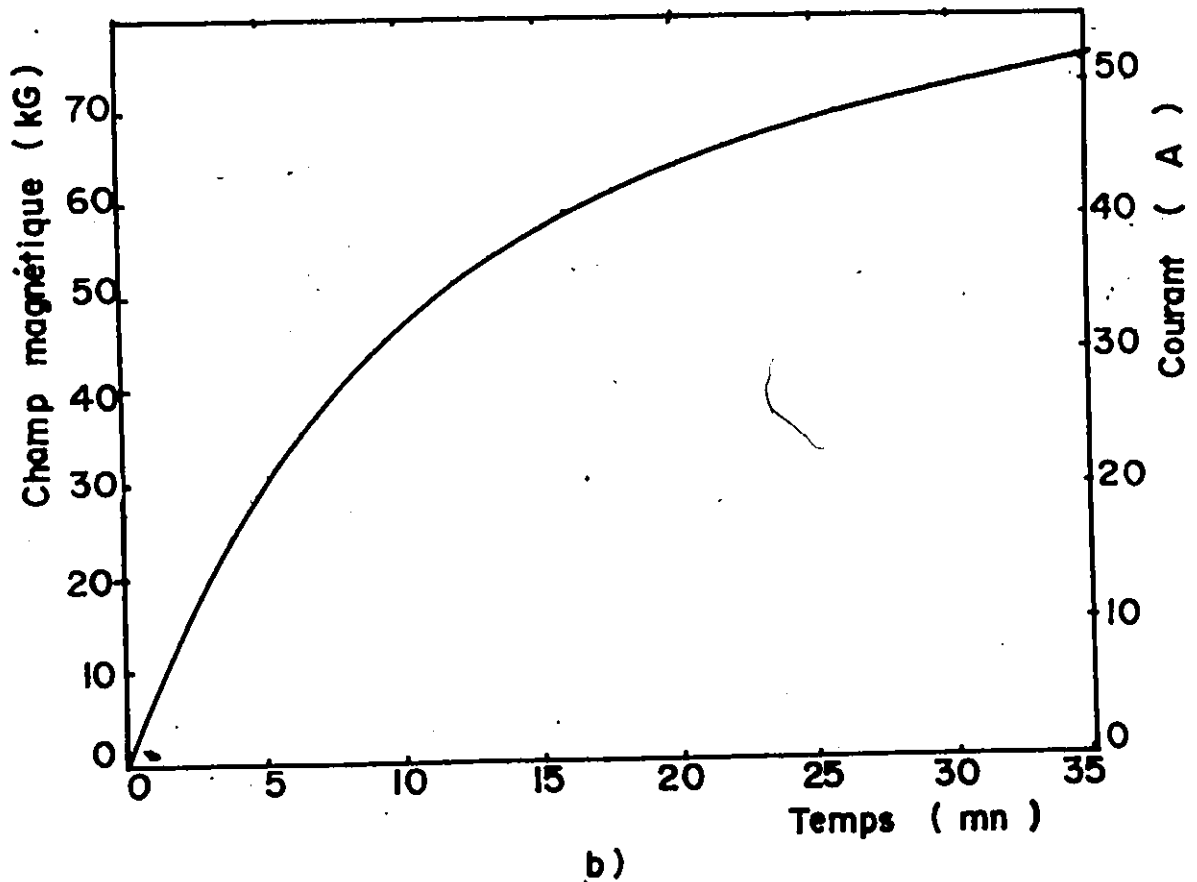
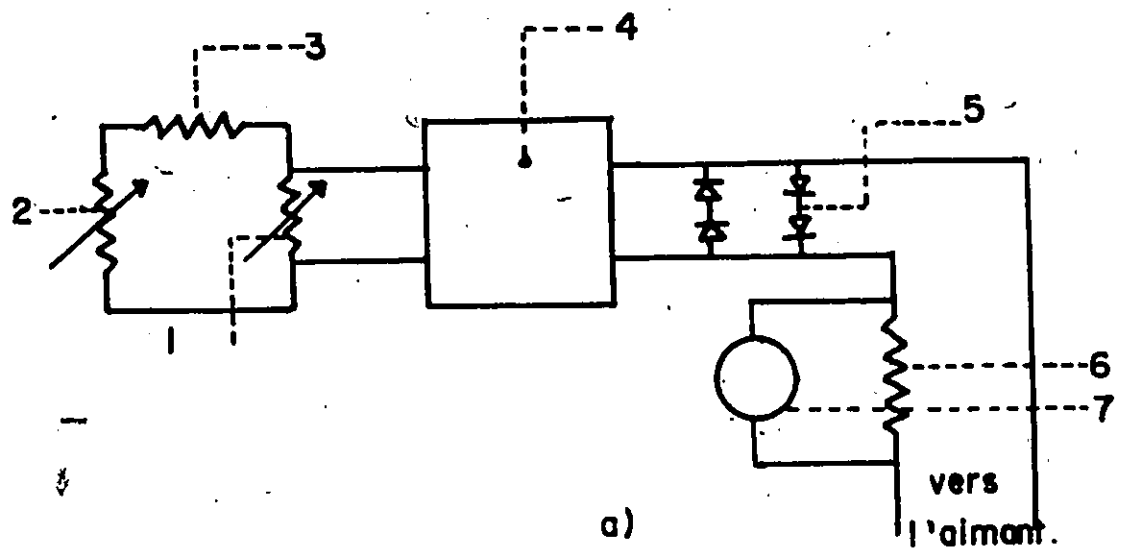


fig. 10: a). Circuit de contrôle pour l'aimant

1. résistance contrôlée par un moteur à courant continu	5. diodes de protection
2. résistance variable manuelle	6. résistance standard
3. résistance fixe.	7. voltmètre.
4. alimentation en courant continu.	

b) Champ magnétique en fonction du temps.

à 4.2K, l'un donnant 30 kG, l'autre 73.5 kG. Nous ne décrivons ici que le second qui fut en fait le seul utilisé au cours de nos expériences. Le champ magnétique est fourni par une bobine, faite d'un fil de niobium-titane recouvert de cuivre et d'isolant, qui devient supraconductrice à 9K. Le fabricant (Ferranti-Packard) donne un facteur de champ de 1.448 kG/amp ce qui donne pour le courant critique de 51 Amp un champ magnétique de 73.8 kG. La très forte inductance (19 mH) limite le taux de croissance maximum du champ à 6 kG/min. La figure 10 a) montre les circuits d'alimentation et de contrôle du taux de croissance du courant, et la figure 10 b) la variation du champ magnétique en fonction du temps. La bobine est protégée par quatre diodes Zener (70 H10A fabriquées par International Rectifier) qui la court-circuiteront si elle devient brusquement normale.

### c) Porte-échantillon

La particularité de ce porte-échantillon, qui est représenté schématiquement sur la figure 11, est de servir aussi de thermomètre pour tout l'intervalle de température dans lequel nous travaillons. Les basses températures sont mesurées par une résistance à courant contrôlé, en germanium, calibrée de 4.25K à 100K, et achetée à la firme Cryocal Inc. Pour les températures de 50K à 300K, nous avons construit un thermomètre en enroulant un fil de cuivre sur le porte-échantillon lui-même. La variation de la résistance en fonction de la température est donnée par Dauphinee et Preston-Thomas<sup>[60]</sup>, fournissant ainsi une calibration de cette résistance. Des mesures répétées à 77K et à 273K nous ont fourni une preuve de

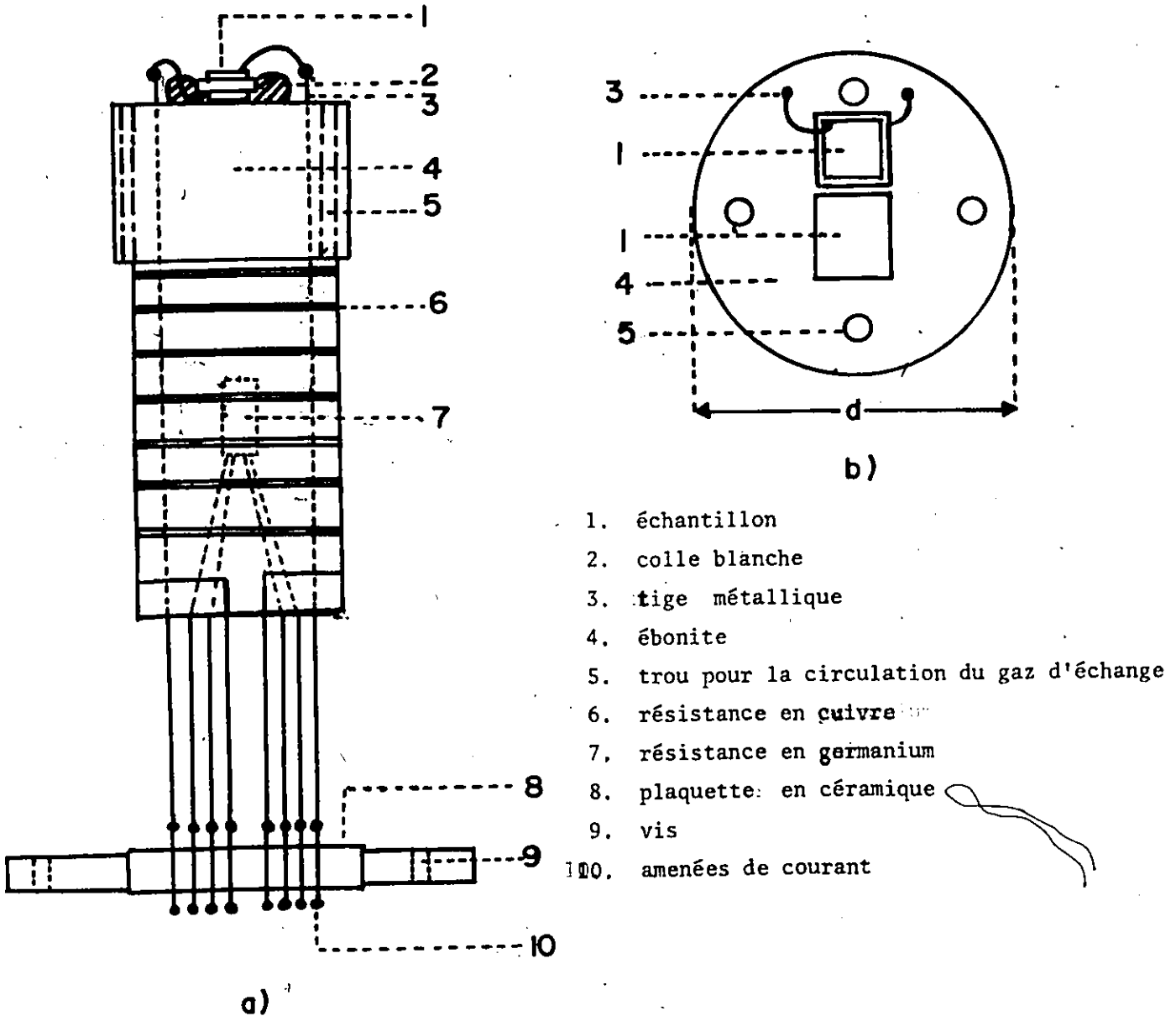


fig. 11: Porte-échantillon a) vu de côté  
b) vu de dessus

fiabilité de ce thermomètre. Dans l'intervalle commun aux deux thermomètres, les températures mesurées par la résistance en cuivre ou par celle en germanium sont compatibles. On peut donc conclure que ce thermomètre permet de connaître la température du gaz d'échange, et par conséquent la température des échantillons, avec une précision meilleure que 1% sur

tout l'intervalle étudié.

Les échantillons sont maintenus sur le porte-échantillon par une graisse blanche Silicone (DC-Z9, vendue par G.C. Electronics) qui permet de les refroidir sans leur imposer de contrainte. Le diamètre d du porte-échantillon est  $5/8$ " pour le petit cryostat et  $1\frac{1}{2}$ " pour le gros cryostat.

### 3. Dispositifs optiques et électroniques

#### a) Lampe et spectromètre

La source lumineuse utilisée est une lampe à filament de tungstène (Carl Zeiss modèle 390163) d'une puissance de 30 Watts. Nous n'avons pas employé une lampe quartz-iode car elle est à l'origine de beaucoup de structures parasites qui apparaissent dans un spectre de modulation en longueur d'onde. La lumière blanche est séparée en lumière monochromatique par un spectromètre à réseau de Czerny-Turner, modèle Spex 1700, de distance focale  $3/4$  m, d'ouverture  $f/6.8$  et à fentes réglables en hauteur et en largeur. Un réseau de 600 lignes par millimètre et blazé à  $.75$  micron a été le plus utilisé. Le spectromètre ainsi monté a une dispersion de  $22 \text{ \AA}/\text{mm}$  à une longueur d'onde de  $6000 \text{ \AA}$ . L'équipement de base du laboratoire est complété par:

- un moteur à vitesse variable permettant de faire varier la longueur d'onde linéairement en fonction du temps;
- un marqueur de longueur d'onde (cellule photoélectrique couplée à un relais provoquant un court-circuit tous les  $100 \text{ \AA}$ );
- et un obturateur périodique à fréquence variable modulant l'intensité lumineuse et fournissant une référence pour permettre l'utilisation

de la détection synchrone.

Avant chaque expérience, le spectromètre est calibré en remplaçant la lampe au tungstène par un laser He-Ne. Puisque la position des structures observées est favorable (5000 à 7000 Å), le problème du deuxième ordre de diffraction du réseau ne se pose pas.

### b) Modulateur

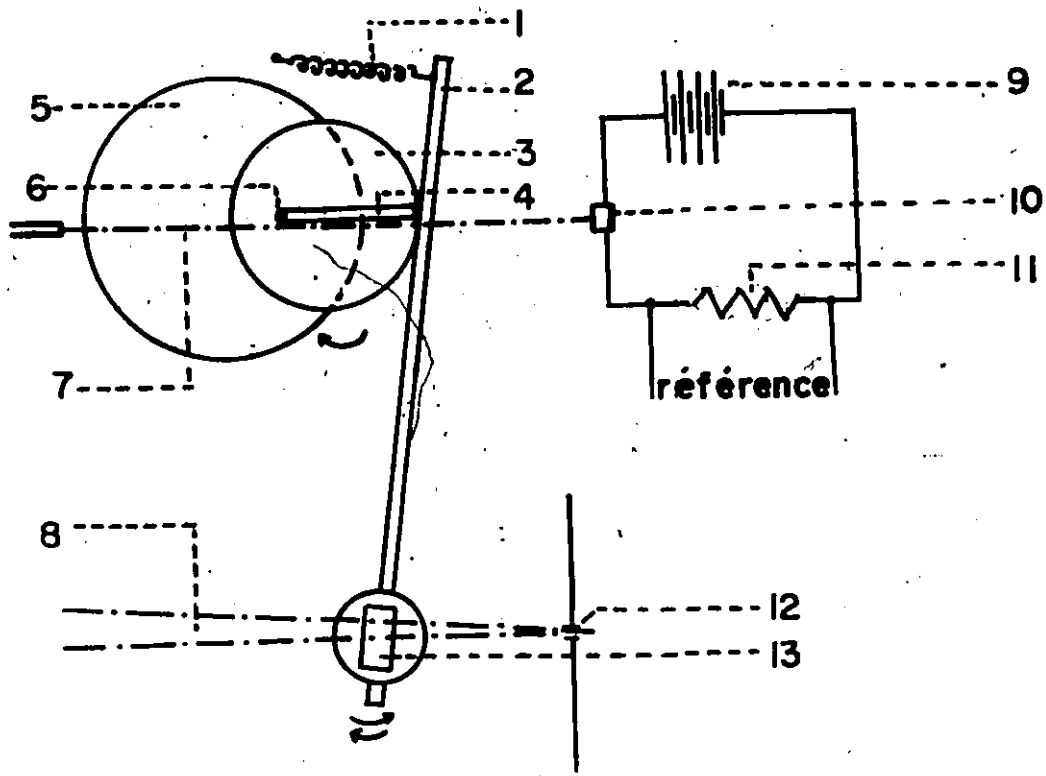
La technique employée au cours de ce travail est la modulation de longueur d'onde qui permet d'obtenir mécaniquement la dérivée d'un signal  $F$  par rapport à  $\lambda$ . Soit  $dx$  un élément de longueur sur l'axe du plan focal du spectromètre. On peut écrire

$$\frac{dF}{d\lambda} = \frac{dF}{dx} \frac{dx}{d\lambda} = \frac{1}{A} \frac{dF}{dx} \quad \dots (46)$$

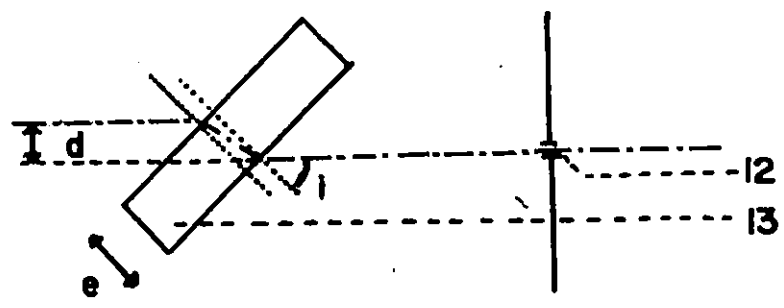
où  $A = (d\lambda/dx)$  est la dispersion du spectromètre, que l'on peut, en première approximation, supposer constante si l'intervalle de longueur d'onde considéré est relativement petit. Il suffit donc pour obtenir  $\frac{dF}{d\lambda}$  de moduler le signal par rapport à  $x$ . Plusieurs dispositifs ont été suggérés pour réaliser cette modulation. La méthode employée ici, décrite par Drews [61] est illustrée sur la figure 12. Si un faisceau lumineux est incident à un angle  $i$  sur une lame d'épaisseur  $e$  et d'indice de réfraction  $n$ , son déplacement latéral en traversant la lame est donné par:

$$d = e \sin i \left\{ 1 - \frac{\cos i}{(n^2 - \sin^2 i)^{1/2}} \right\} \quad \dots (47)$$

Si cette lame oscille à une fréquence  $\Omega$  autour d'un axe fixe, c'est-à-dire si l'angle d'incidence est une fonction périodique du temps,  $d$  devient



a)



b)

fig. 12: (a) et (b): Schéma illustrant le modulateur de longueur d'onde.

- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| 1. ressort de rappel                     | 8. faisceau lumineux               |
| 2. bras                                  | 9. piles                           |
| 3. roue à axe décentré                   | 10. cellule photoconductrice       |
| 4. interrupteur du faisceau de référence | 11. résistance standard            |
| 5. moteur synchrone                      | 12. fente d'entrée du spectromètre |
| 6. arbre du moteur                       | 13. lame de verre.                 |
| 7. faisceau de référence                 |                                    |

lui aussi une fonction périodique du temps dont une bonne approximation est:

$$d(t) = d_0 \cos(\Omega t) \quad \dots(48)$$

Si la lame est placée près de la fente d'entrée, tout le spectre va se déplacer de  $d(t)$  dans le plan focal du spectromètre. La fente de sortie étant fixe, il en résulte que, plutôt que de ne voir que la longueur d'onde  $\lambda_0$ , elle est balayée par une fonction que l'on peut évaluer par:

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \cos(\Omega t) \quad \dots(49)$$

où l'amplitude de modulation  $\Delta\lambda = A d_0$  est beaucoup plus petite que  $\lambda$ . La théorie de la modulation développée dans le chapitre précédent peut donc s'appliquer.

Ce modulateur fournit aussi une référence à la fréquence  $\Omega$  qui permet l'utilisation de la détection synchrone. Notons pour conclure que l'emploi de lames de différentes épaisseurs donne différentes amplitudes de modulation. Nous disposons ici de lames pour  $\Delta\lambda = 15, 8, 6, 2 \text{ \AA}$ .

### c) Détection

Nous avons déjà dit que, pour une mesure de l'effet photovoltaïque, les échantillons eux-mêmes jouent le rôle de détecteur. Dans le cas d'une mesure du coefficient de réflexion, deux tubes photomultiplicateurs (EMI 6255S et EMI 6911 dont les maxima de détectivité sont à respectivement  $4000 \text{ \AA}$  et  $7000 \text{ \AA}$ ) alimentés sous une tension de 1200V ont été les détecteurs les plus fréquemment utilisés à cause de leur grande sensibilité et de leur rapport signal/bruit élevé. Pour les mesures faites en champ magnétique, le photomultiplicateur est placé à plus d'un mètre de la

bobine, c'est-à-dire à une distance où le champ magnétique n'a plus pour effet que de diminuer le gain du photomultiplicateur.

d) Traitement du signal

La lumière incidente et donc le signal recueilli soit par le photomultiplicateur (réflectivité), soit par l'échantillon lui-même (photovoltage) contient deux modulations:

- celle d'amplitude, fournie par un obturateur périodique généralement utilisé à  $f_1 = 85$  Hz,

- celle de longueur d'onde, telle que décrite précédemment, à  $f_2 = 12$  Hz.

Ces deux fréquences sont amplifiées simultanément par un préamplificateur modèle PAR 213 d'impédance d'entrée 10 Mégohms ou un amplificateur à bande passante PAR 113 d'impédance d'entrée 100 M $\Omega$ , filtrées séparément chacune par un amplificateur sélectif modèle PAR 210, puis traitées dans deux amplificateurs synchrones,  $f_2$  dans un modèle PAR 129 et  $f_1$  dans PAR 220. Les sorties de ces deux appareils sont alors divisées l'une par l'autre (PAR 230) et le résultat final est enregistré sur un enregistreur graphique x - t. Honeywell. Tout ceci est illustré sur la figure 13.

Le diviseur étant malheureusement assez bruyant, la plupart des mesures furent faites sans utiliser la modulation d'intensité. Puisque nous n'analyserons pas les formes des structures observées, cette simplification n'introduira qu'une erreur minime dans les résultats.

Les spectres typiques que nous présenterons dans le chapitre suivant ont été corrigés manuellement pour les structures parasites dues au montage optique. Cardona <sup>[56]</sup> a décrit un montage pour corriger automatique-

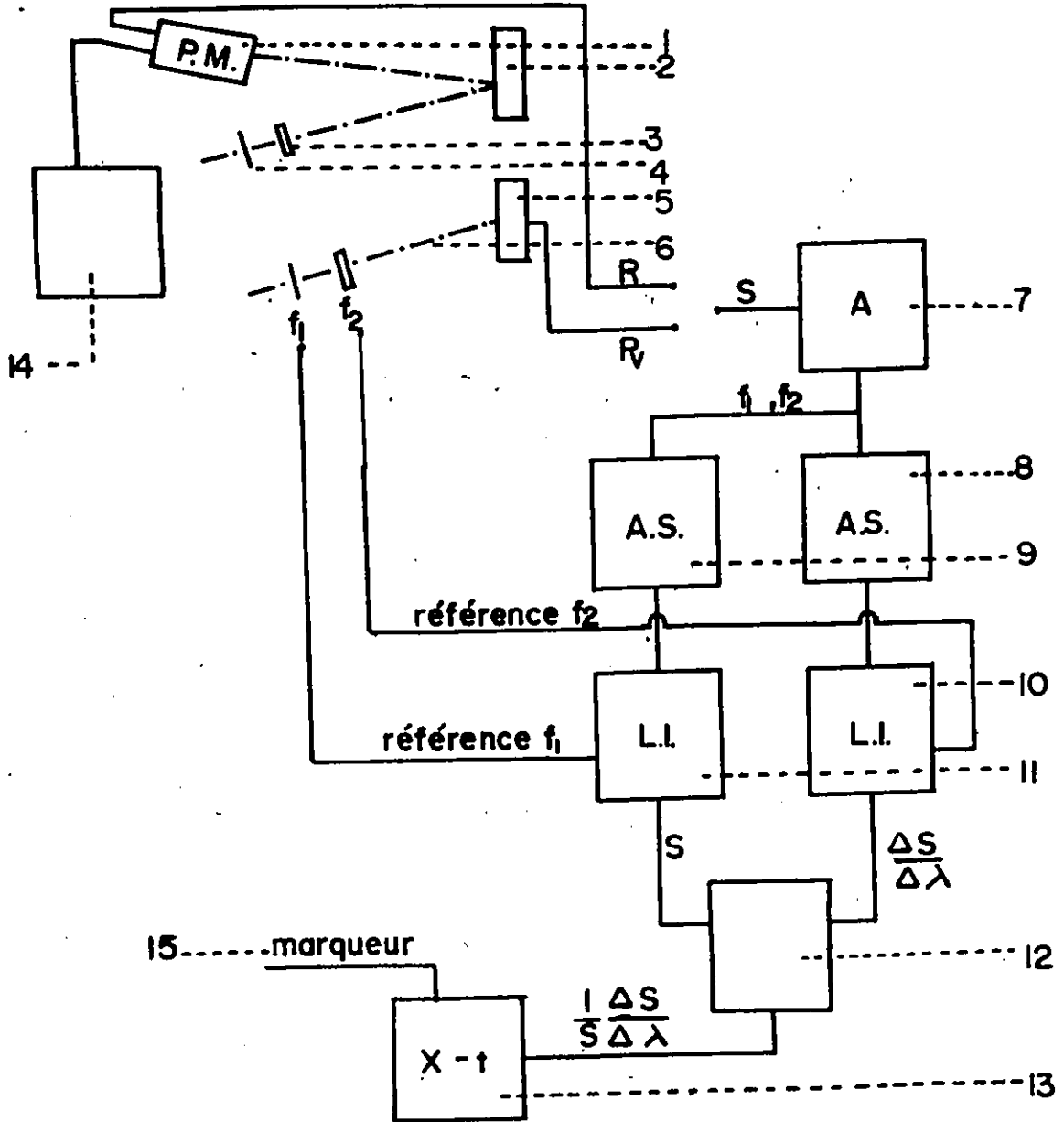


fig. 13:

Schéma représentant le traitement du signal

- |  |  |
|--|--|
| 1. tube photomultiplicateur  | 9. amplificateur sélectif $f_1$                    |
| 2. échantillon réflectivité  | 10. amplificateur synchrone $f_2$                  |
| 3. lame de verre (modulation en longueur d'onde, fréquence $f_2$ ) | 11. amplificateur synchrone $f_1$                  |
| 4. obturateur périodique (fréquence $f_1$ )                        | 12. diviseur                                       |
| 5. échantillon photovoltaïque                                      | 13. enregistreur graphique                         |
| 6. faisceau lumineux incident                                      | 14. alimentation du PM                             |
| 7. amplificateur   | 15. marqueur de longueur d'onde (du spectromètre). |
| 8. amplificateur sélectif $f_2$                                    |  |

ment les structures parasites requérant l'utilisation d'un diviseur et de trois amplificateurs synchrones. La complexité de ce montage introduisant beaucoup de bruit dans le signal final, nous ne l'avons pas utilisé.

#### 4. Étude expérimentale sur la résolution

Un problème général s'est posé au cours de ce travail. Alors que la résolution d'un spectromètre est connue théoriquement, aucune étude précise n'a été faite sur la résolution d'une courbe obtenue par la technique de modulation de longueur d'onde. Nous avons voulu prouver expérimentalement l'énoncé fait par Cardona [56] disant que la solution de compromis (entre la meilleure résolution pour la plus forte intensité lumineuse) la plus avantageuse consiste à équilibrer l'amplitude de modulation à la bande passante de l'appareil. Nous avons étudié la résolution obtenue sur la ligne verte du mercure. Les résultats obtenus sont donnés par la figure 14. Tout d'abord, on remarque que la résolution expérimentale en direct suit la droite théorique de pente  $20 \text{ \AA/mm}$  (ligne pointillée), sauf pour une largeur de fentes de 2 mm. En effet, l'image de la lampe au mercure a une largeur inférieure à 2 mm, elle ne couvre donc pas toute la fente d'entrée du spectromètre; il faut donc éliminer ce point. L'analyse de la courbe obtenue avec une amplitude de modulation de  $15 \text{ \AA}$  montre que:

- si les fentes du spectromètre sont supérieures à 0.75 mm, c'est-à-dire si la bande passante est plus grande que  $15 \text{ \AA}$ , la résolution sera donnée par la valeur de cette bande passante;
- si les fentes du spectromètre sont inférieures à 0.75 mm, c'est-à-dire si la bande passante est plus petite que  $15 \text{ \AA}$ , la résolution sera

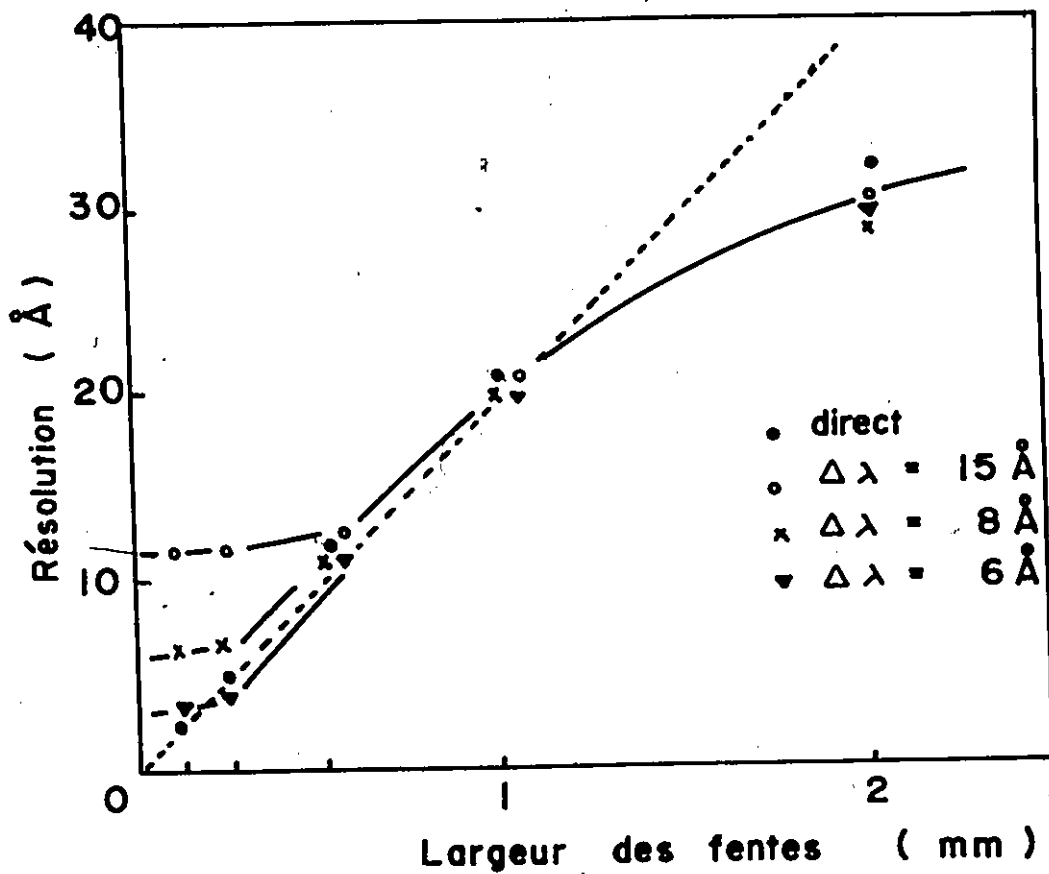
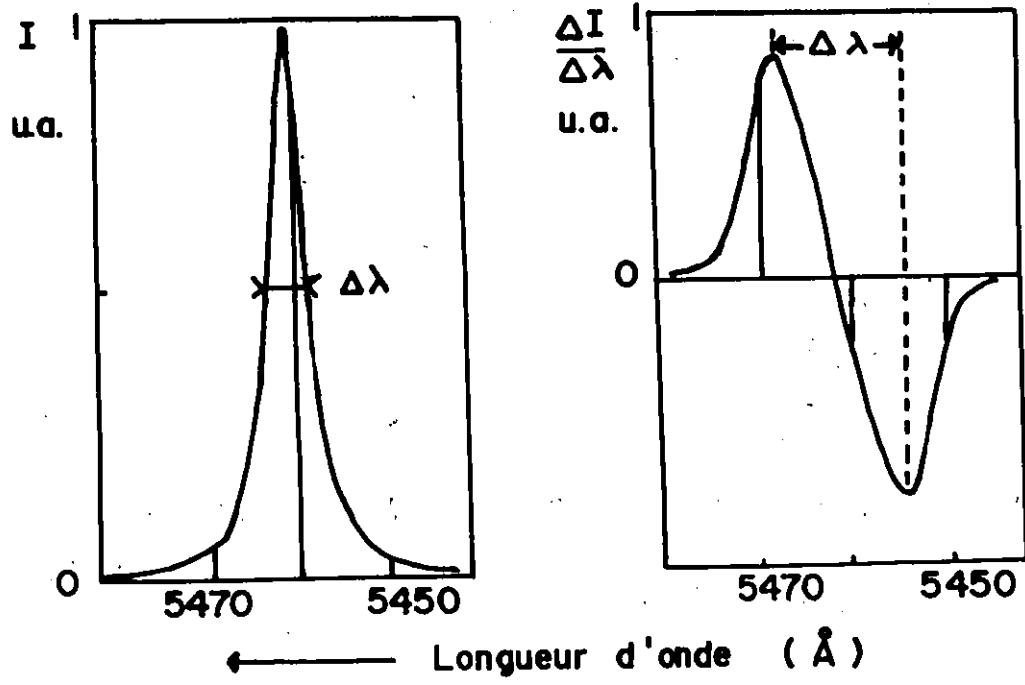


fig. 14: Résolution en fonction de la largeur des fentes et de l'amplitude de modulation.  
 Les deux courbes supérieures montrent ce qui est appelé résolution ( $\Delta\lambda$ )

donnée par l'amplitude de modulation, puisque la résolution ne diminue pas quand on diminue la bande passante.

La largeur des fentes détermine aussi l'intensité totale à la sortie du spectromètre. On recherche donc la plus grande largeur. Il est donc clair maintenant que le compromis bande passante = amplitude de modulation est la solution la plus avantageuse.

Notons pour conclure qu'il serait intéressant de considérer, en plus de la bande passante du spectromètre et de l'amplitude de modulation, la largeur spectrale de la structure étudiée.

## Chapitre IV

### ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSION

La présentation et l'analyse des résultats expérimentaux obtenus par les deux méthodes (réflectivité et effet photovoltaïque, tous deux modulés en longueur d'onde) sont faites pour :

- A) le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ),
- B) le sélénure de gallium ( $\text{GaSe}$ )
- et - C) le sulfure de gallium ( $\text{GaS}$ )

en fonction de la température et du champ magnétique. La discussion sera faite au fur et à mesure que les résultats expérimentaux seront exposés. Le côté expérimental des mesures, déjà traité dans le chapitre précédent, ne sera pas étudié. Notons que par la suite, pour simplicité, nous emploierons quelquefois réflectivité dans le sens de réflectivité modulée en longueur d'onde et photovoltage dans le sens de photovoltage modulé en longueur d'onde.

A) Description et analyse des résultats obtenus pour MoS<sub>2</sub>

1. Réflectivité modulée en longueur d'onde

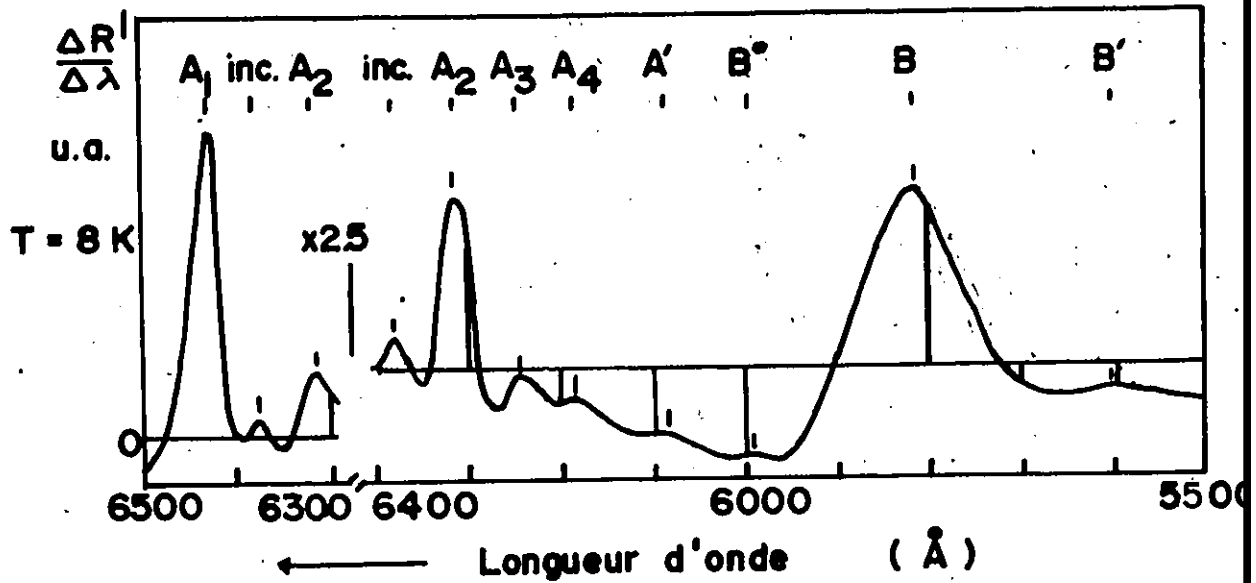
Des spectres typiques de réflectivité modulée en longueur d'onde obtenus à deux températures différentes sont montrés sur la figure 15. Une étude rapide du spectre a) de la figure permet une première dénomination des structures observées:

- A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> semblent appartenir à une série excitonique que nous étudierons plus en détail plus tard;
- A', qui a été observé par Weiser <sup>[15]</sup> à 77K et par Fortin et al <sup>[8]</sup> n'est pas interprété unanimement;

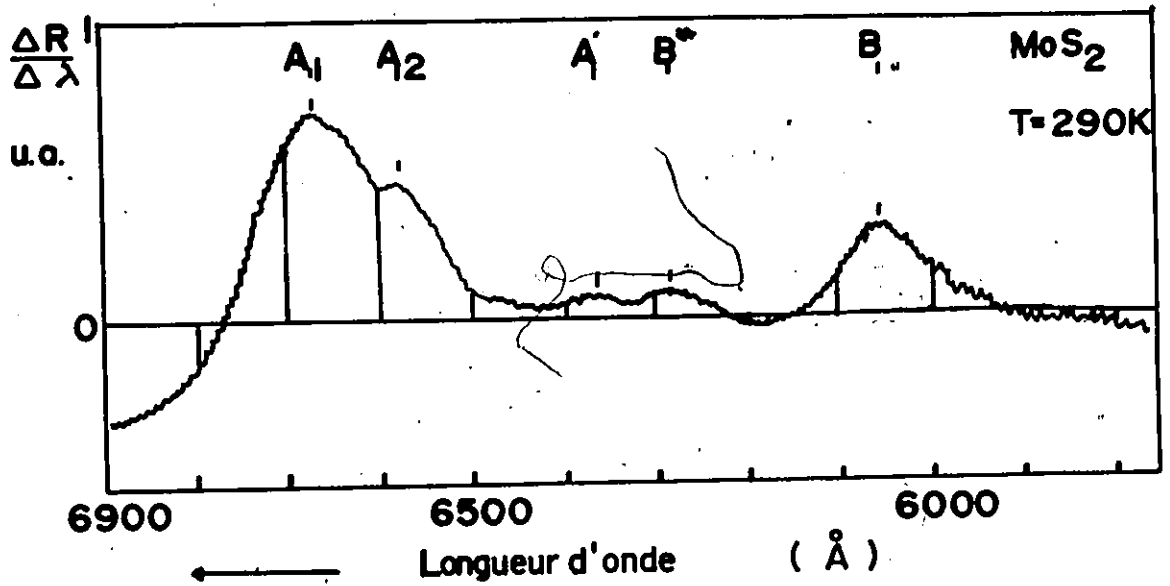
- B semble être la seule structure d'une deuxième série excitonique (nous y reviendrons). D'après Beal et al <sup>[14]</sup>, la position de B dépend du polytype et B\* correspond à B pour les échantillons de phase 3R. (Il a été montré <sup>[8]</sup> que B\* est plus visible sur les échantillons synthétiques dont la phase dominante est 3R <sup>[1]</sup>). La visibilité de B étant de beaucoup supérieure à celle de B\*, il nous faut conclure que les échantillons étudiés sont principalement de phase 2H;

- B' semble être, comme A', une structure sans compagnon;
- et une structure inconnue (INC) qui n'a été observée ni par Weiser <sup>[15]</sup> ni par Fortin et Raga <sup>[8]</sup> et que nous étudierons plus en détail plus tard.

La position exacte des structures observées à 8K est donnée par le tableau 3.



a)



b)

fig. 15: Résolution  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$  en fonction de  $\lambda$  pour MoS<sub>2</sub> en fonction de la largeur des fentes

a) T = 8K

b) T = 290K

	Nos Résultats (eV)	Fortin et Raga (eV)	Autres auteurs, par absorption référence	
A <sub>1</sub>	1.930	1.9255	1.910	Beal et al   <sup>14</sup>
INC	1.949	-	-	
A <sub>2</sub>	1.968	1.9625	1.965	Frindt et Yoffe   <sup>5</sup>
A <sub>3</sub>	1.989	1.986	1.991	Frindt et Yoffe   <sup>5</sup>
A <sub>4</sub>	2.008	1.999	1.998	Frindt et Yoffe   <sup>5</sup>
A'	2.042	2.040	-	
B*	2.088	2.073	2.057	Beal et al   <sup>14</sup>
B	2.105	2.137	2.112	Beal et al   <sup>14</sup>
B'	2.237	2.250	-	

Tableau 3: Position des structures observées par  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$  à 8K. Nos valeurs sont comparées avec celles de Fortin et Raga. |<sup>8</sup>| obtenues par la même méthode, et avec celles obtenues par absorption.

a) Étude de  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$  à différentes températures entre 8 et 300K

L'étude de la variation de la position énergétique des structures décrites ci-dessus nous permettra de confirmer l'identification déjà donnée. Le déplacement en fonction de la température des structures observées est donné par la figure 16. MoS<sub>2</sub> se comporte donc comme la plupart des autres semi-conducteurs, c'est-à-dire un coefficient de température qui, d'une valeur presque nulle à basse température (environ

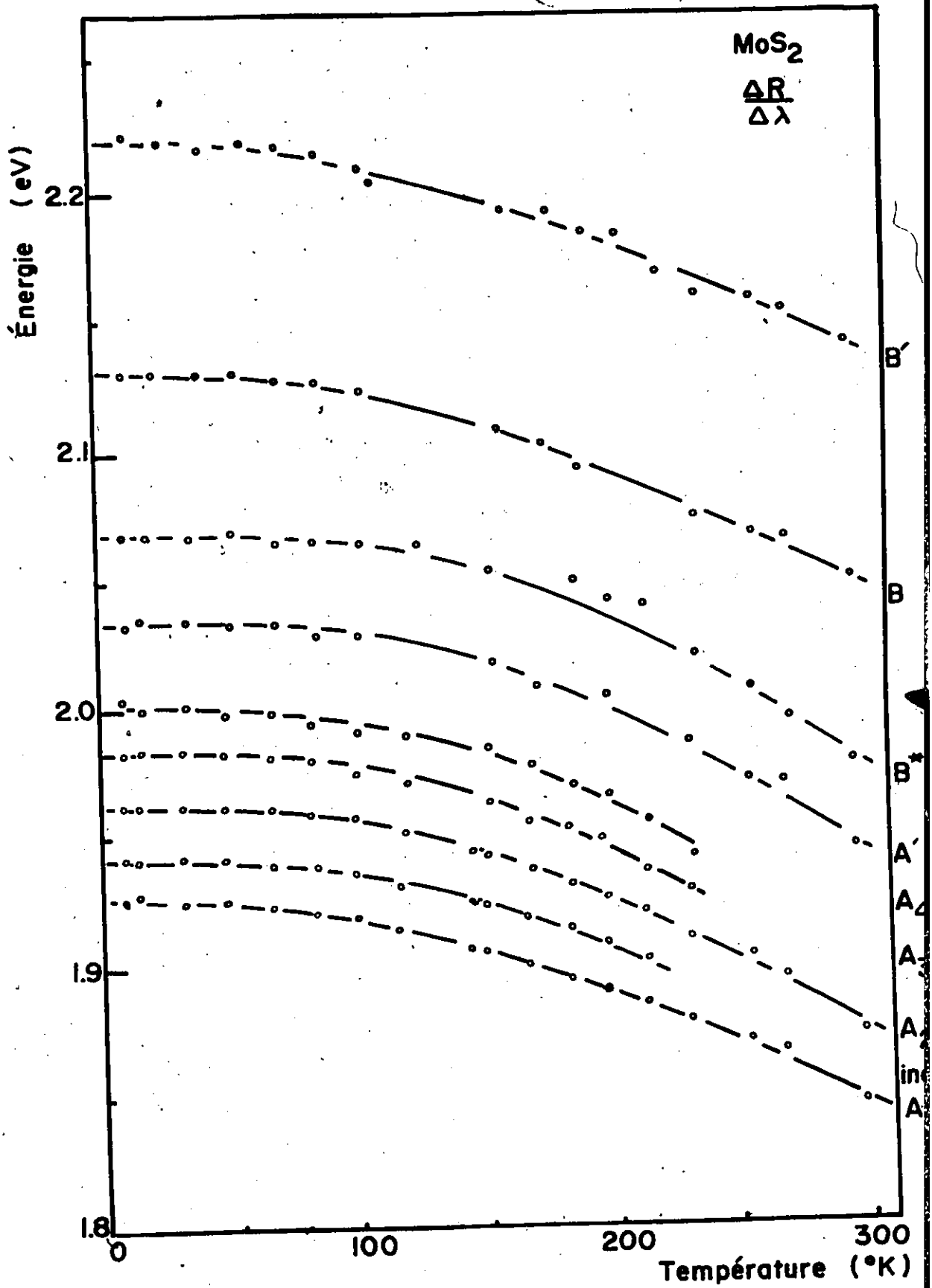


fig. 16<sup>v</sup> Positions des structures spectrales en fonction de la température;  
MoS<sub>2</sub>  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$

-0.06 meV/K) devient à peu près constant à -0.4 meV/K à haute température ( $\approx 200\text{K}$ ). Fan [48] a interprété ce comportement par un modèle théorique fondé sur la diffusion des porteurs par les impuretés et les phonons du cristal. Ce modèle requiert la connaissance de plusieurs paramètres encore inconnus pour  $\text{MoS}_2$  (mobilités des trous et des électrons) et ne peut donc pas être appliqué directement.

On remarque que la visibilité de  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  décroît quand la température augmente, pour aller jusqu'à la disparition de  $A_3$  et  $A_4$  vers  $200\text{K}$ . Au contraire,  $A'$  reste visible jusqu'à température ambiante. On en déduit donc que  $A'$  n'appartient pas à la série excitonique formée par  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$ .

$A_2$ , quoiqu'encore visible à température ambiante, devient de moins en moins bien défini aux hautes températures alors que  $B'$  garde à peu près la même visibilité. On peut donc conclure que  $B'$  n'est pas le deuxième niveau d'une série excitonique dont  $B$  serait le niveau fondamental, mais qu'il correspond à une transition indépendante de  $B$ .

Nous pouvons donc à ce stade de l'analyse conclure que  $\text{MoS}_2$  se caractérise, dans la région spectrale du premier bord d'absorption, par quatre transitions indépendantes:  $A$ ,  $A'$ ,  $B$  et  $B'$ . Ce résultat est en accord avec les structures de bandes théoriques [16,17,18,19]. Nous avons cherché à observer les états excités des niveaux  $A'$ ,  $B$  et  $B'$ , mais la faible intensité de  $A'$  et  $B'$  ainsi que la grande largeur spectrale de  $B$  ont rendu ces recherches négatives.

L'effet de la température sur la largeur de la ligne excitonique  $A_1$  est montré sur la figure 17.  $\Delta E$  mesure la largeur à mi-hauteur de la

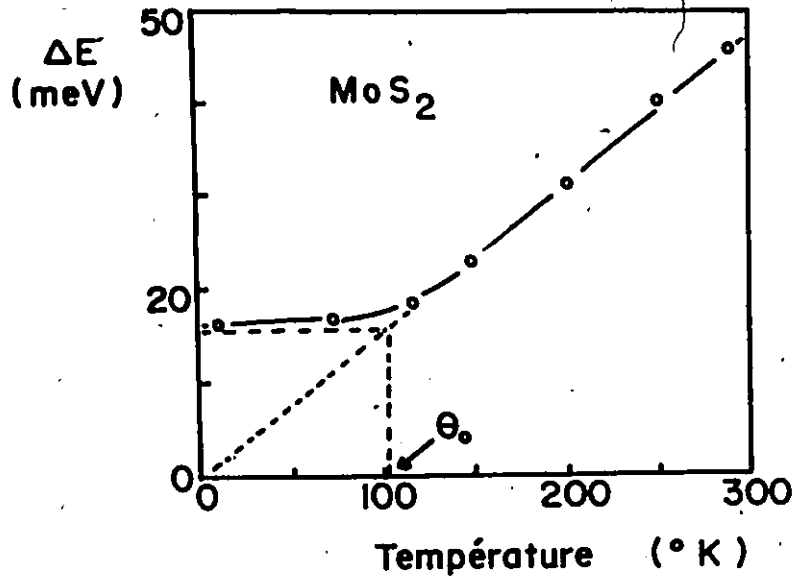


fig. 17: Largeur à mi-hauteur de  $A_1$  en fonction de la température

structure  $A_1$  telle qu'observée sur la figure 15. Nous avons choisi la largeur à mi-hauteur, plutôt que la largeur à  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda} = 0$  telle que requise pour appliquer la théorie de Toyozawa <sup>[50]</sup>, en raison de la simplicité pour y mesurer  $\Delta E$ . En fait, nous ne voulons faire ici qu'une étude qualitative de  $\Delta E$ , et on peut dire sans introduire une erreur trop élevée que la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la largeur à  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda} = 0$ . La forme de la courbe ci-dessus est en accord avec le comportement théorique d'une raie excitonique tel que prédit par Toyozawa <sup>[50]</sup> et dont nous avons donné un rapide résumé dans la partie théorique.  $\Delta E$  varie linéairement avec la température pour  $T$  élevée et est pratiquement constant pour les basses températures. La valeur  $\theta_0$  (100K) que l'on déduit de la figure 17 est en accord avec celle de Fortin et Raga <sup>[8]</sup> qui ont trouvé 105K. Toyozawa explique que  $\theta_0$  peut être relié directement à la masse réduite de l'exciton, et donc, puisque  $\theta_0$  pour  $\text{MoS}_2$  est beaucoup plus grand que pour la

plupart des autres semi-conducteurs (20 à 50K), on en déduit une masse réduite de l'exciton élevée dans ce composé.

b) Étude de la série excitonique A

Nous pouvons noter qu'en plus de  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$ , nous avons observé sur un spectre une structure de très faible intensité à une énergie un peu supérieure à celle de  $A_4$ . Il est possible que ce soit  $A_5$ , mais n'ayant été observée qu'une seule fois, nous l'avons éliminée de la discussion qui va suivre.

Nous avons vu que la visibilité de  $A_3$  et  $A_4$  décroît quand la température augmente. Cet argument, conjointement avec les résultats d'une étude rapide sur les hauteurs relatives de  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$ , porte à croire que ces quatre transitions sont les premiers niveaux d'une série excitonique. Fortin et Raga [8] ont prouvé que  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  se lissent raisonnablement bien par l'expression (18)

$$E_n = E_g - \frac{R_e}{n^2} \quad \dots(18)$$

avec  $E_g = 2.0048$  eV et  $R_e = 0.169$  eV. Le déplacement important de  $A_1$  (environ 90 meV) est expliqué par une théorie de pseudopotentiel développée par Hermanson et Phillips [62] qui corrige l'expression (18) par une correction de cellule centrale ("central cell correction"). Une série excitonique est alors décrite par :

$$E_n = E_g - \frac{R_e}{n^2} + 4 R_e \frac{r_0^*}{a(1)} \cdot \frac{1}{n^3} \quad \dots(49)$$

où une bonne approximation pour  $r_0^*$  est le rayon du cation Mo ( $\approx 2 \text{ \AA}$ ) et

$a_{(1)}$  est le rayon de l'exciton dans son état fondamental. Ceci est prouvé dans  $PbI_2$  par Harbeke et Tosatti [63]. Le lissage de la série par l'expression (49) donne  $E_g = 2.0127$  eV,  $R_e = 0.3115$  eV et  $\frac{r_0^*}{a_{(1)}} = 0.18$ .

A 8K, les positions de  $A$ , INC,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  (voir tableau 3) sont, pour ce travail, 1.930, 1.949, 1.968, 1.989 et 2.008 eV déterminées à  $\pm 0.002$  eV près. D'un échantillon à l'autre, ces positions sont les mêmes. Nous avons essayé différentes combinaisons pour faire un lissage de cette série à l'aide de l'expression (18). Les résultats peuvent s'exprimer de la façon suivante: si  $A_2$  et  $A_3$  sont pris respectivement comme étant les niveaux  $n = 2$  et  $n = 3$  d'une série excitonique, l'expression (18) donne  $E_g = 2.006$  eV et  $R_e = 0.151$  eV, ce qui correspond pour  $n = 4$  à  $(1.996 \pm 0.006)$  eV au lieu de la valeur expérimentale  $(2.008 \pm 0.002)$  eV. La différence de 12 meV ( $35 \text{ \AA}$  dans la région spectrale qui nous intéresse, c'est-à-dire plus de cinq fois notre résolution expérimentale) nous oblige à conclure à l'impossibilité d'une telle série. Nous avons essayé différentes combinaisons ( $A_1$  et  $A_2$  étant  $n = 2$  et  $n = 3$ ,  $A_2$  et  $A_3$  étant  $n = 1$  et  $n = 2$ , INC et  $A_2$  étant  $n = 1$  et  $n = 2$ , ...) mais il nous a été impossible de lisser correctement la série par l'expression (18). Un lissage de la série par l'expression (49) si  $A_1$  correspond à  $n = 1$ ,  $A_2$  à  $n = 2$  et  $A_3$  à  $n = 3$  donne  $E_g = 2.012$  eV,  $R_e = 0.271$  eV et  $\frac{r_0^*}{a_{(1)}} = 0.174$ . La valeur calculée de la position de  $A_4$  est  $(1.999 \pm 0.010)$  eV, en accord avec la valeur expérimentale  $(2.008 \pm 0.002)$  eV. On peut donc conclure que  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  forment une série excitonique, mais que, contrairement à ce qu'on a dit Fortin et Raga [8],  $A_2$  et  $A_3$  sont corrigés de façon non-négligeable par la "correction de cellule centrale"

puisque'un lissage à l'aide de l'expression (49) est possible alors qu'il ne l'est pas par l'expression (18).

L'expression (19) permet de déduire la masse réduite de l'exciton puisque  $R_e$  est connu. On trouve  $\mu = 0.36 m_0$  où  $m_0$  est la masse de l'électron libre. Cette valeur élevée est en accord avec ce que nous avons prévu par l'analyse de la largeur de la ligne  $A_1$  en fonction de la température.

Pour des raisons de visibilité, nous avons dit que  $A'$  ne devait pas faire partie de la série excitonique A. Sa position énergétique (2.042 eV) étant supérieure à celle de  $E_g$  (2.012 eV), nous avons une preuve supplémentaire que  $A'$  est indépendant de la série A.

L'étude de la série A à 77K (voir tableau 4 dans la section suivante) permet de confirmer la série excitonique. Les paramètres dérivés à 77K sont  $E_g = 2.005$  eV,  $R_e = 0.272$  eV et  $\frac{r_0^*}{a(1)} = 0.175$  alors qu'ils sont à 8K  $E_g = 2.012$  eV,  $R_e = 0.271$  eV et  $\frac{r_0^*}{a(1)} = 0.174$ . On remarque que, même si  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  se déplacent, le rydberg excitonique ne change pas, pas plus que  $\frac{r_0^*}{a(1)}$ , alors que  $E_g$  se déplace de 7 meV ( $\approx 20 \text{ \AA}$ ).

Le déplacement important de  $A_4$ , (2.008 eV au lieu de la valeur calculée de 1.999 eV), quoiqu'expliquée de façon satisfaisante par l'incertitude de nos mesures expérimentales, nous a paru suffisamment important pour avoir peut-être une origine physique. Jones et Brebner [64] ont montré que les lignes excitoniques se déplacent vers les hautes énergies quand l'épaisseur du cristal diminue, et que ce déplacement est d'autant plus élevé que le nombre quantique caractérisant la ligne est grand. Les liaisons entre les couches de  $\text{MoS}_2$  étant de type Van der Waals, c'est-à-

dire faibles, il est fort probable que l'empilement dans les échantillons étudiés ne soit pas parfait. Supposons, par exemple, qu'il y ait un important défaut d'empilement à une distance d'environ  $2000 \text{ \AA}$  sous la surface. Nos résultats correspondront donc à ceux de l'étude d'un échantillon épais de  $2000 \text{ \AA}$ , ce qui d'après la figure 7 de Jones et Brebner [64] impliquerait un déplacement de  $10 \text{ meV}$  vers les hautes énergies pour  $A_4$ . Nous ne pouvons apporter aucune preuve quantitative à un tel argument.

c) Étude de  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$  en fonction du champ magnétique.

Les valeurs élevées de la masse réduite de l'exciton (entre  $0.4$  et  $0.5 m_0$ ) trouvées par différents auteurs (comme par exemple, Fivaz et Mooser [65] par étude des propriétés de transport) ainsi que dans ce travail laissent prévoir que les masses efficaces du trou et de l'électron sont approximativement les mêmes et de l'ordre de la masse de l'électron libre ( $m_e^* = m_t^* = m_0$ ). Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les calculs de bandes théoriques qui montrent des bandes pratiquement plates à  $\vec{k} = 0$  [18,19]. Ceci nous place dans l'approximation où seul un déplacement diamagnétique des lignes excitoniques en présence d'un champ magnétique est prévisible, comme nous l'avons montré dans la partie théorique. Ce déplacement est donné par les expressions (23) et (24).

L'exciton dans  $\text{MoS}_2$  étant de type s, il faut utiliser (24):

$$\Delta E_s = \frac{5}{3} \frac{\epsilon^2 n^4 H^2}{8\mu c^2 e^2} n^4 \quad (n \geq 2) \quad \dots (24)$$

Dans le cas du  $\text{MoS}_2$ , qui est un matériel fortement anisotrope, une

constante diélectrique  $|\epsilon_{11}| = (\epsilon_{//} \epsilon_{\perp})^{1/2} = 4.3$  doit être utilisée dans les calculs. ( $\epsilon_{//}$  et  $\epsilon_{\perp}$  sont les constantes diélectriques parallèlement et perpendiculairement aux couches.)

Expérimentalement, le champ magnétique diminue l'efficacité du tube photomultiplicateur et, même si celui-ci est placé à environ un mètre du solénoïde, la ligne  $A_4$ , à haut champ magnétique est perdue dans le bruit. Nous avons donc cherché à étudier très précisément le déplacement de  $A_3$ , mais sa position est restée la même jusqu'à un champ de 70 kG. Son déplacement est donc inférieur à 1 meV à  $B = 70$  kG. Cette condition dans l'expression (23) donne pour limite inférieure à la masse réduite de l'exciton  $0.25 m_0$ , ce qui est en accord avec nos résultats précédents. Pour réussir à détecter un déplacement de  $A_3$  avec une résolution similaire à celle employée (1 meV), il faudrait un champ magnétique de 120 kG si la masse réduite est celle trouvée à partir de l'analyse de la série excitonique, c'est-à-dire  $\mu = 0.36 m_0$ .

#### d) Étude de la structure inconnue

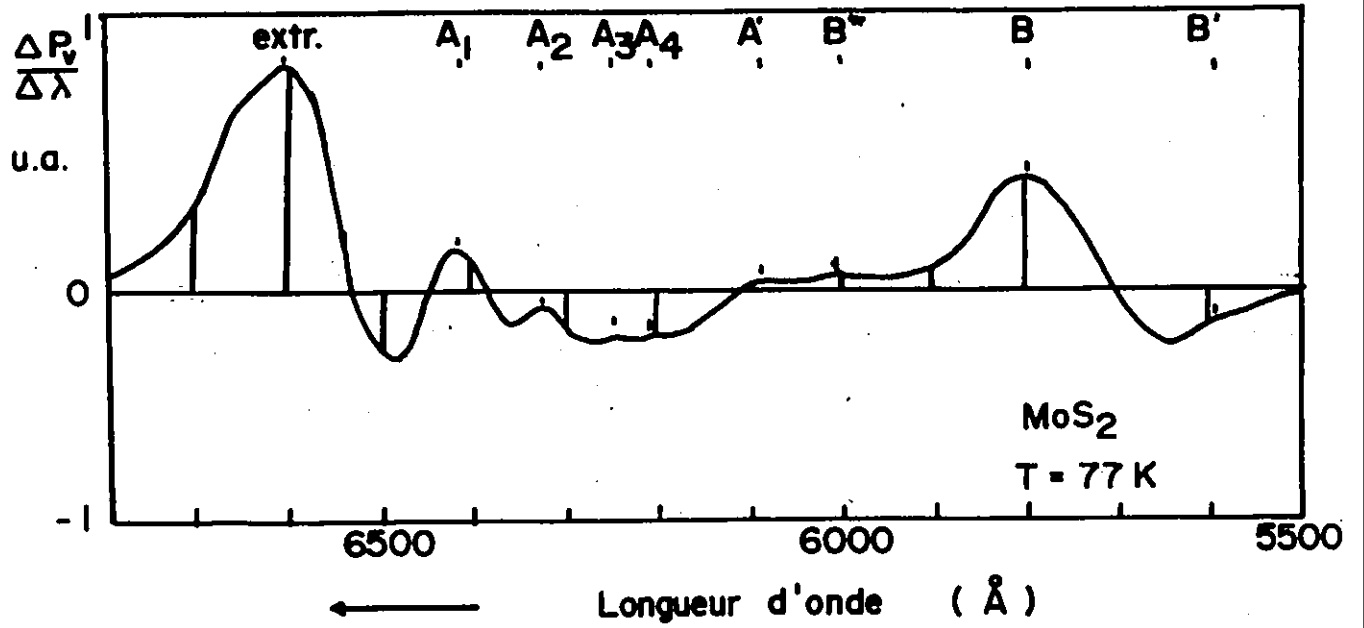
Nos spectres de réflectivité ont révélé la présence entre  $A_1$  et  $A_2$  d'une structure marquée INC sur la figure 15 a) ayant à peu près la même intensité que  $A_3$ . Elle n'a pas été observée par Fortin et Raga [8]. Nous avons donc recherché l'origine de cette structure. Wieting et Yoffe [66] l'ont observée en photoconductivité et l'ont appelée "structure anormale". Ils ne l'ont vue que dans les cristaux de phase 3R. Puisque nous ne disposons d'aucun moyen dans notre laboratoire pour différencier un échantillon de phase 3R d'un de phase 2H, nous avons essayé plusieurs échantillons

pour savoir si oui ou non cette structure disparaît de l'un à l'autre. Le résultat est positif, c'est-à-dire que, même si la position spectrale des structures reste inchangée, l'intensité relative du pic inconnu passe d'une valeur maximale (approximativement celle de  $A_3$ ) à une valeur nulle. Nous avons essayé, mais en vain de considérer INC comme faisant partie de la série excitonique A, puis cherché, toujours sans succès, un éventuel compagnon à INC. Raga <sup>[67]</sup> nous a suggéré une origine interférentielle pour INC, mais son déplacement en fonction de la température est semblable à celui des autres structures. Or nous prouverons au cours de l'analyse des résultats pour GaSe que deux structures, qui ont leur origine l'une dans l'espace k, l'autre dans l'espace réel, n'ont pas le même déplacement en fonction de la température. On en déduit donc qu'INC a son origine dans l'espace k, et n'est pas interférentielle. Nous reviendrons plus en détail sur cette structure dans une prochaine section.

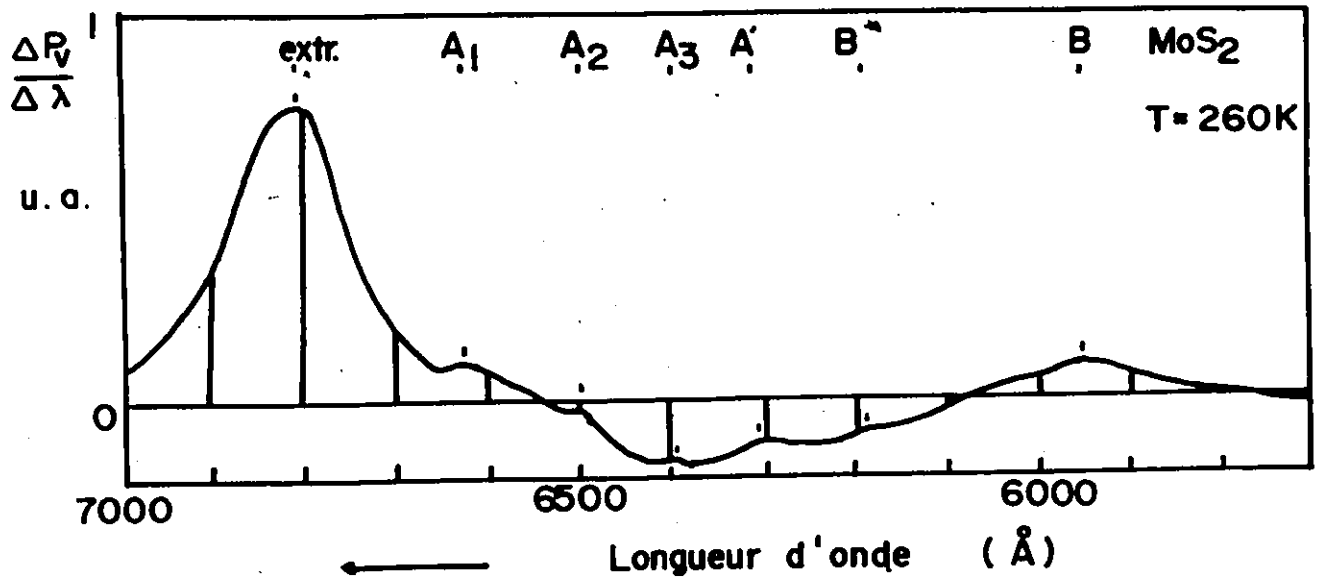
## 2. Effet photovoltaïque modulé en longueur d'onde

### a) Étude de $MoS_2$ par effet photovoltaïque

Si un échantillon préparé en configuration "sandwich" donne, sous une lampe ordinaire de 60 Watts placée à environ dix centimètres de la surface de cuivre, un signal de l'ordre de 10 mV à température ambiante, il est considéré comme bon et alors étudié plus en détail. La figure 18 a) montre le meilleur spectre obtenu au cours de ce travail. Notons tout de suite que dans ce cas, la température est de 77K. La figure 18 b) montre un spectre obtenu sur le même échantillon mais à 260K. En nous servant des



a)



b)

fig. 18: Spectres de  $(\frac{\Delta R_V}{\Delta \lambda})$  en fonction de  $\lambda$  pour MoS<sub>2</sub>:

a) 77K

b) 260K

résultats obtenus en réflectivité, nous avons identifié les structures  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$ ,  $A'$ ,  $B^*$ ,  $B$  et  $B'$  tel que marquées sur la figure 18 a). Elles ont été étudiées en détail dans la section précédente. Nous avons prouvé qu'un maximum du coefficient d'absorption donne un maximum de photovoltage. Or un tel maximum correspond à un zéro dans le spectre  $\frac{\Delta P}{\Delta \lambda}$ . Il faut donc prendre comme position exacte d'une structure l'intersection entre le spectre  $\frac{\Delta P}{\Delta \lambda}$  et la droite  $\frac{\Delta P}{\Delta \lambda} = 0$  [68]. Or, -les structures observées sont suffisamment larges pour se chevaucher plus ou moins; -le système optique contribue à déplacer le zéro du spectre dérivé, et, bien que ceci ait été corrigé, la correction n'est sûrement pas parfaite; et -pour les structures peu intenses, on ne peut que déterminer le maximum de  $\frac{\Delta P}{\Delta \lambda}$ , le zéro étant complètement perdu dans le bruit: pour ces trois raisons, nous avons décidé de prendre comme position d'une structure le maximum de photovoltage. Ceci introduit une erreur qui, à basse température, est assez faible (de l'ordre de quelques milli-électron-volts). L'étude de la figure 18 a) révèle l'existence d'une structure intense à une énergie inférieure à celle de  $A_1$ . On la nommera par la suite EXTR.

Le tableau 4 permet de comparer la position des structures observées en réflectivité et par effet photovoltaïque, et on remarque tout de suite que les deux méthodes donnent des résultats concordants. L'analyse de la série excitonique par l'expression (49) ( $E_n = E_g - \frac{R_e}{n^2} + 4 R_e \frac{r_0^*}{a} \frac{1}{(1)n^3}$ ) donne  $E_g = 2.004$  eV,  $R_e = 0.281$  eV et  $\frac{r_0}{a(1)} = 0.183$  alors que les données en réflectivité à 77K conduisent à  $E_g = 2.005$  eV,  $R_e = 0.272$  eV et  $\frac{r_0}{a(1)} = 0.174$ . Dans les deux cas, la structure  $A_4$  permet de vérifier les paramètres dérivés.  $A_4$  en photovoltage devrait théoriquement être à

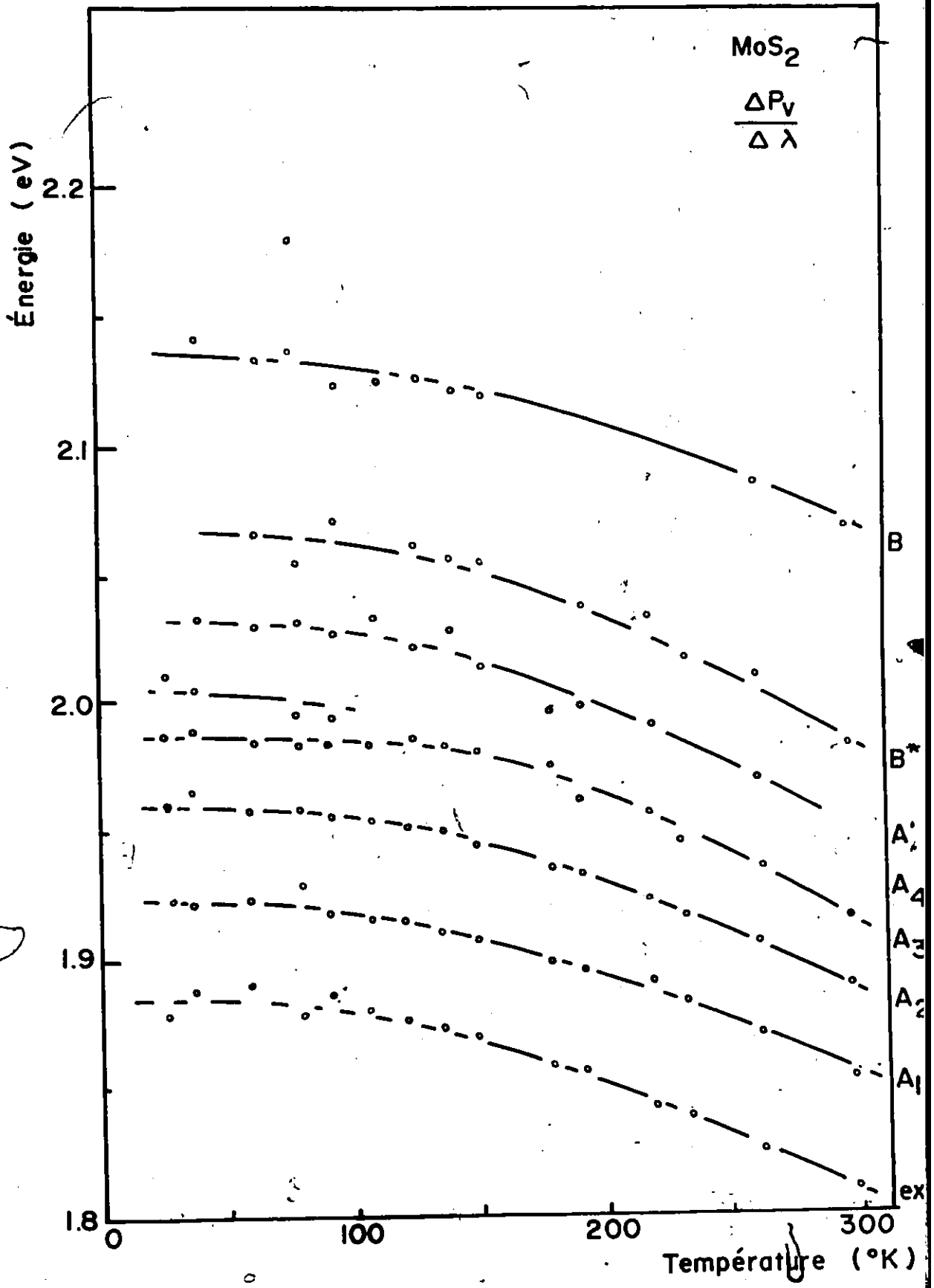


fig. 19: Position des structures spectrales en fonction de la température;

MoS<sub>2</sub>,  $\frac{\Delta P_v}{\Delta \lambda}$

	$\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$		$\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$	
	$\lambda$	eV	$\lambda$	eV
EXT	6606	1.876	-	-
A <sub>1</sub>	6429	1.928	6444	1.924
INC	-	-	6391	1.939
A <sub>2</sub>	6327	1.959	6320	1.961
A <sub>3</sub>	6259	1.980	6253	1.982
A <sub>4</sub>	6212	1.995	6202	1.998
A'	6107	2.030	6096	2.033
B*	6032	2.055	6001	2.065
B	5799	2.137	5821	2.129
B'	5596	2.215	5590	2.217

tableau 4: Position des structures par  $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$  et  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$  pour MoS<sub>2</sub>,

T = 77K.

1.989 eV et en réflectivité à 1.991 eV, alors que les valeurs expérimentales sont respectivement 1.995 et 1.998 eV. L'accord est bon et en tout cas inférieur à l'erreur expérimentale.

Une étude simultanée des figures 16 et 19 montre que le déplacement des structures en fonction de la température est le même pour les deux méthodes. On trouve aussi, dans le cas de  $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ , un coefficient de température qui, d'une valeur presque nulle à basse température devient -0.4 meV/K à température ambiante.

b) Étude de l'effet photovoltaïque

Au début de ce travail, nous avons essayé différents métaux pour les électrodes, semi-transparente et ohmique. La combinaison donnant le signal le plus fort a été le cuivre pour une barrière de Schottky et l'indium pour un contact ohmique.

Le signal photovoltaïque obtenu sur tous les échantillons essayés a montré le même comportement. Si on diminue la température, le signal va augmenter exponentiellement jusqu'à environ 100 fois sa valeur initiale à 300K, puis décroître rapidement jusqu'à n'être pratiquement plus décelable vers 20K. Ce comportement, illustré sur la figure 20 trouve son explication dans la résistivité élevée des composés en couches. La résistance

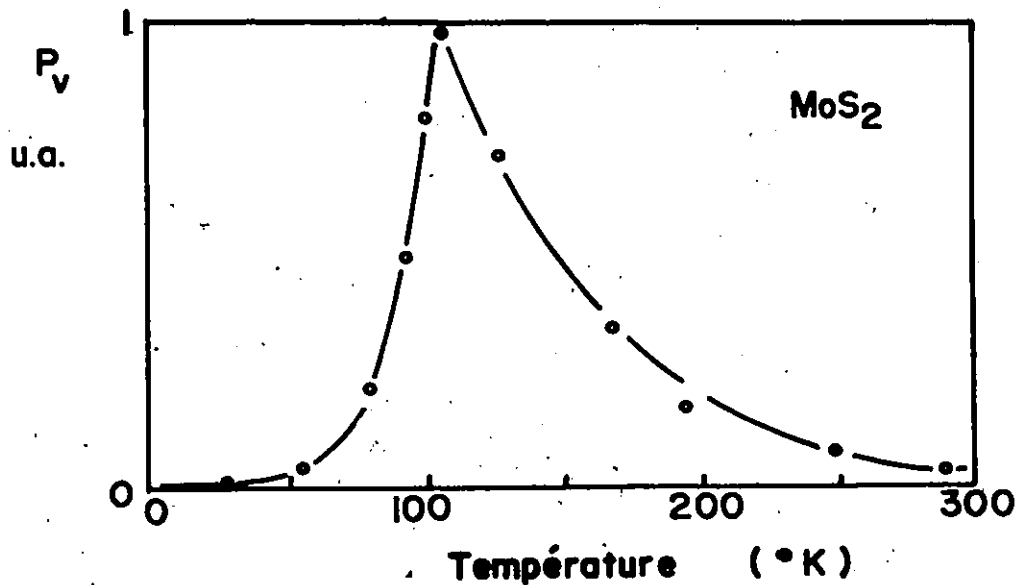


fig. 20: Intensité du signal photovoltaïque en fonction de la température,  $MoS_2$ .

d'un échantillon a été mesurée à 8K et la valeur trouvée (plus de 200 M $\Omega$ ) explique pourquoi il est impossible d'étudier l'effet photovoltaïque à basse température, avec un montage électronique ayant une impédance d'entrée

de  $10 \text{ M}\Omega$ . Il est de plus impossible d'étudier le comportement de  $\text{MoS}_2$  en présence d'un champ magnétique, puisque notre montage requiert, dans ce cas, l'échantillon à  $4.2\text{K}$ .

Au cours de l'étude du pic EXTR dont nous reparlerons dans la section suivante, nous avons été amenés à rechercher le spectre photovoltaïque direct de l'échantillon. Le signal direct étant extrêmement bruyant, nous avons modulé l'intensité du faisceau lumineux incident dans le but d'utiliser la détection synchrone; or nous nous sommes aperçus que sur certains échantillons, le signal alternatif (AC) n'est pas détectable alors que, sur ces mêmes échantillons, il est possible d'obtenir les spectres différentiels. Pour une expérience en modulation d'intensité, l'échantillon n'est illuminé qu'une demi-période par cycle. Si le temps d'établissement du signal est  $\tau$ , il faut que la fréquence à laquelle on module l'intensité soit inférieure à  $\tau^{-1}$ . Par contre, pour une expérience en modulation de longueur d'onde, l'échantillon est illuminé par une intensité pratiquement constante; le signal total comprend donc une composante directe modulée par un signal alternatif qui contient la dérivée. Ce signal de modulation, qui est généralement plus faible, a un temps d'établissement beaucoup plus court, sa fréquence peut donc être plus élevée. C'est pour cette raison que l'on peut considérer une mesure en modulation de longueur d'onde comme étant une mesure d'un signal direct faite par une méthode alternative, puisqu'il suffit d'intégrer la courbe obtenue. Une telle intégration peut être faite électroniquement.

### 3. Étude des deux structures particulières: INC et EXTR

Ce travail a révélé l'existence de deux structures particulières: l'une "inconnue" (INC) observée en réflectivité, et l'autre (EXTR) observée

par effet photovoltaïque. A part Wieting et Yoffe [66], il n'a jamais été fait rapport de l'observation de ces structures. Une étude plus approfondie s'est donc révélée nécessaire.

a) Structure EXTR

Nous avons montré que le niveau excitonique  $A_1$  était déplacé de 90 meV vers les hautes énergies. Puisque EXTR est à énergie plus basse que  $A_1$ , nous avons essayé, sans succès, de lier une série excitonique où EXT serait le niveau  $n = 1$ ,  $A_2$  le niveau  $n = 2$ , ... . On peut donc conclure dès maintenant que EXTR n'appartient pas à la série excitonique A.

La seule chose que nous savions au départ était que EXTR était observée par effet photovoltaïque mais non par réflectivité. Son origine est donc dans des phénomènes:

- soit de transport (l'effet photovoltaïque implique des mouvements de charges dans l'échantillon);
- soit une origine extrinsèque (puisque en général on ne voit pas l'extrinsèque par une mesure de réflectivité);
- soit encore est-elle due au champ électrique créé à la surface de l'échantillon par la barrière de Schottky.

Le premier test fait pour élucider ce problème a été l'étude de plusieurs échantillons ayant différentes origines. EXTR apparaît sur tous les spectres obtenus, mais, alors que la position et l'intensité de  $A_1$ ,  $A_2$ , ... restent les mêmes en dedans de notre erreur expérimentale, la position de EXT varie de quelques dizaines d'Angstroms et son intensité de quelque  $\pm 10\%$  d'un échantillon à l'autre. Sa forme, de plus, n'est pas rigoureusement la même. Ces caractéristiques portent à croire que EXTR est une structure d'origine extrinsèque.

Le temps de réponse pour un phénomène extrinsèque est en général plus élevé que pour un phénomène intrinsèque. Nous avons donc fait le test suivant: en utilisant sur le spectromètre des fentes très larges, nous avons illuminé l'échantillon à  $6600 \text{ \AA} \pm 30 \text{ \AA}$ , ce qui est équivalent à ne regarder que le signal qui est dû à EXTR (voir figure 18 a) ); l'intensité du faisceau incident fut modulée à différentes fréquences s'échelonnant entre 5 et 1000 Hz. Nous n'avons remarqué aucun changement dans l'intensité du signal. On en déduit donc que le temps d'établissement de EXTR est inférieur à une milli-seconde.

Pour savoir si oui ou non le champ électrique de surface créé par la barrière de Schottky pouvait être à l'origine de EXTR, nous avons fait une mesure simultanée de réflectivité et de photovoltage, c'est-à-dire en étudiant la réflectivité à travers l'électrode semi-transparente en cuivre. EXTR, quoiqu'apparaissant dans le spectre photovoltaïque n'apparaît pas dans le spectre de réflectivité. Le test est donc négatif.

#### b) Étude simultanée de EXTR et INC

Nous avons cherché si une relation existait entre EXTR et la structure INC observée en réflectivité. Pour ce faire, nous avons transformé un échantillon de réflectivité où INC était très visible en échantillon photovoltaïque par évaporation de deux électrodes sur les surfaces, et nous avons transformé un échantillon photovoltaïque en échantillon de réflectivité. Les résultats obtenus n'ont rien apporté de nouveau, c'est-à-dire que EXTR apparaît encore sur le nouveau spectre photovoltaïque ainsi que INC sur le nouveau spectre de réflectivité. Nous avons fait, comme dernier test, une mesure simultanée de réflectivité et de photovoltage sur

un échantillon. Nous avons encore observé INC par réflectivité et EXTR par photovoltage.

Il nous faut donc conclure que EXTR est une structure n'apparaissant qu'en photovoltage alors qu'INC n'apparaît qu'en réflectivité. Ayant définitivement classé EXTR comme étant une structure d'origine extrinsèque c'est-à-dire qui n'apparaît pas en réflectivité, il nous reste encore à expliquer pourquoi INC n'est pas observable par effet photovoltaïque. En regardant la figure 15 a), on remarque que INC et  $A_3$  ont à peu près la même intensité. (cette remarque est confirmée par le fait que d'après la figure 16, INC et  $A_3$  ne sont plus observables à partir d'à peu près la même température, 220K). Si l'on suppose ceci encore vrai dans le cas de l'effet photovoltaïque, l'examen de la figure 18 a) montre qu'INC serait très difficile, si ce n'est impossible, à voir à cause de la largeur de la structure  $A_1$  en photovoltage. Le seul moyen de vérifier cette hypothèse serait d'étudier un spectre photovoltaïque à basse température, ce qu'on a déjà dit impossible. Une autre explication possible serait qu'INC corresponde à la formation en surface d'un exciton qui, de par la géométrie du polytype 3R, aurait une vitesse de diffusion vers l'intérieur élevé. Il se dissocierait donc à l'extérieur de la barrière, et, n'influençant plus  $J_f$  dans l'intégrale (38), ne serait pas observable par effet photovoltaïque.

Les conclusions pour  $MoS_2$  seront résumées plus tard.

## B. Description et analyse des résultats obtenus pour GaSe

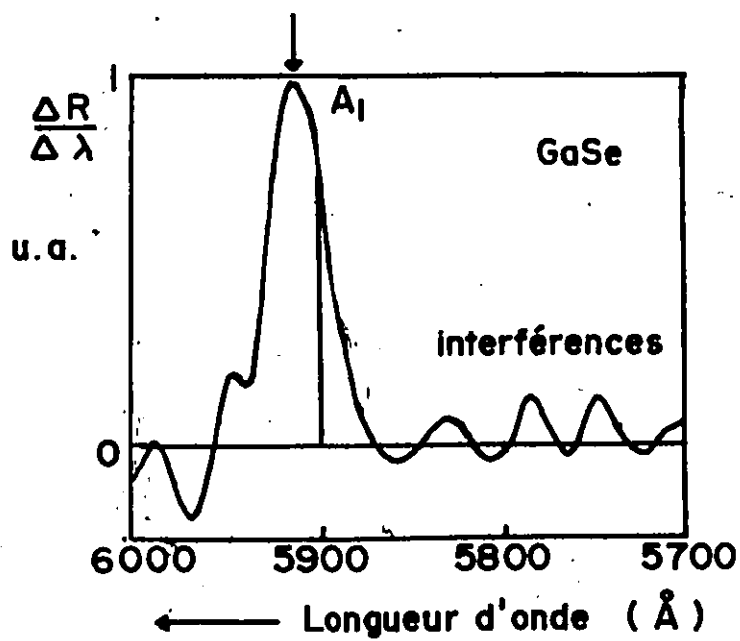
Comme nous l'avons fait pour MoS<sub>2</sub>, nous présenterons ci-dessous les résultats obtenus en réflectivité modulée en longueur d'onde en fonction de la température et du champ magnétique, puis ceux obtenus par effet photovoltaïque modulé en longueur d'onde.

### 1. Réflectivité modulée en longueur d'onde

Des spectres typiques de réflectivité modulée en longueur d'onde obtenus à deux températures différentes sont montrés sur la figure 21. L'étude des spectres est fort simple. La flèche indique la position d'une structure que nous appellerons par la suite A<sub>1</sub>. Les autres maxima et minima ont une origine interférentielle. Halpern<sup>[27]</sup> a eu, lui-aussi, un problème d'interférences avec GaSe. Les résultats de Halpern<sup>[27]</sup> et ceux de Brebner et Mooser<sup>[30]</sup> permettent l'identification de A<sub>1</sub> comme étant le premier niveau d'une série excitonique caractérisant la région du premier bord d'absorption dans GaSe. L'étude des franges d'interférences créées par réflexion sur une pellicule fine d'épaisseur d et d'indice de réfraction n montre que, si deux franges obscures séparées par Δm franges brillantes sont observées à λ<sub>1</sub> et λ<sub>2</sub>, alors (Klein<sup>[70]</sup>) :

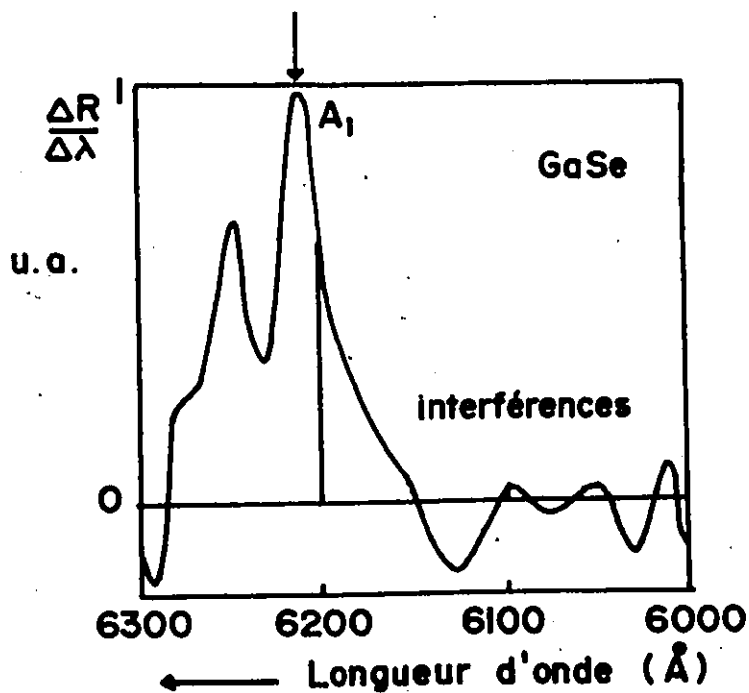
$$nd = \frac{\Delta m \lambda_1 \lambda_2}{2 (\lambda_1 - \lambda_2) \cos \theta} \quad \dots (50)$$

Pour GaSe, si l'on prend  $n^2 = \epsilon = \epsilon_{//} \epsilon_{\perp}$  où ε<sub>//</sub> et ε<sub>⊥</sub>, les constantes diélectriques perpendiculaire et parallèle aux couches, sont données par ε<sub>⊥</sub> = 10.2 et ε<sub>//</sub> = 7.6<sup>[71]</sup>, et si l'on suppose une incidence normale, on trouve que d, l'épaisseur de la couche qui provoque les inter-



T = 60K

a)



T = 280K

b)

fig. 21: GaSe;  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$  en fonction de  $\lambda$

a) T = 60K

b) T = 280K

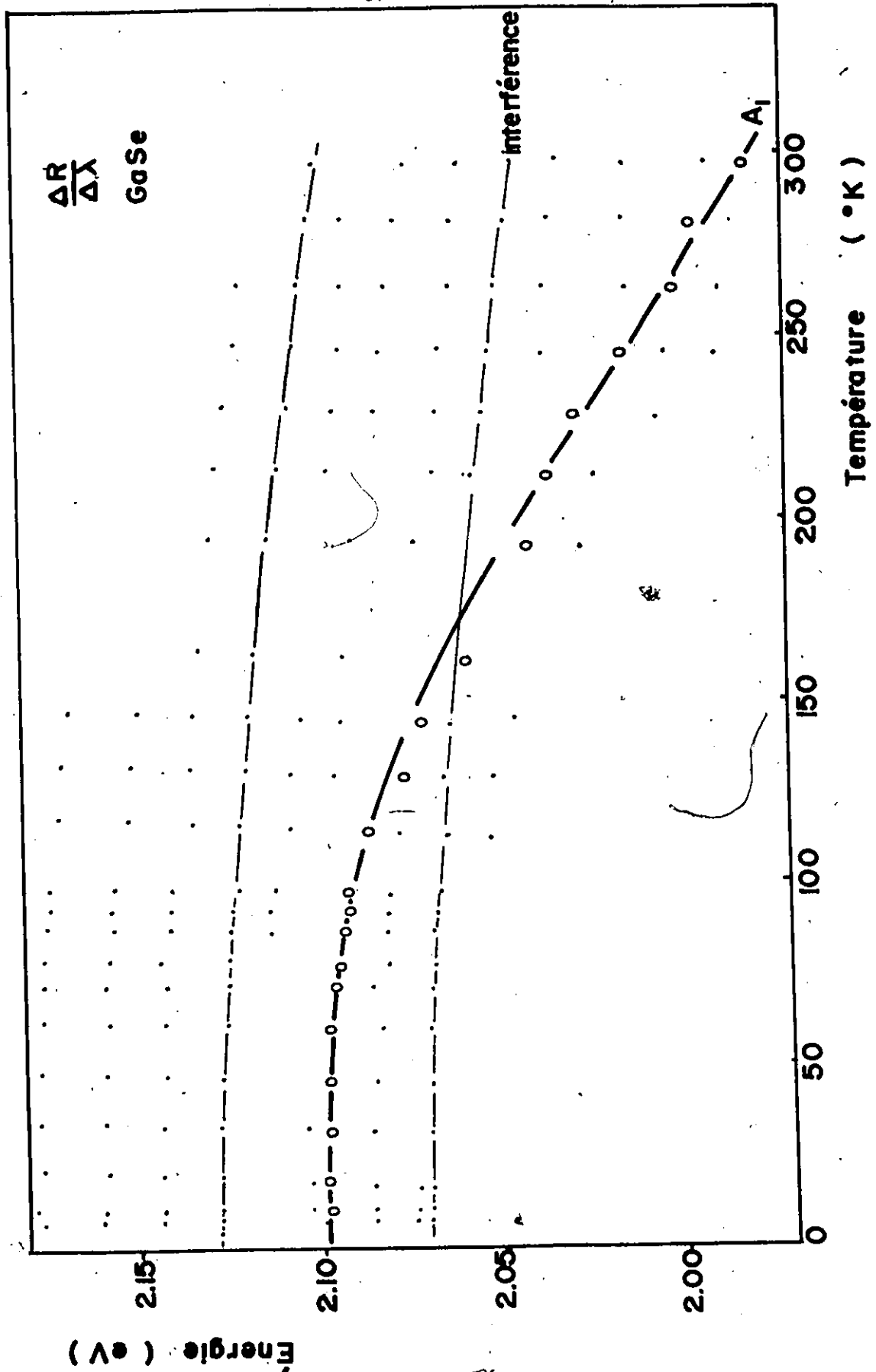


fig. 22? Position de  $A_1$  (o) et des franges d'interférences (.) en fonction de la température; GaSe,  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$

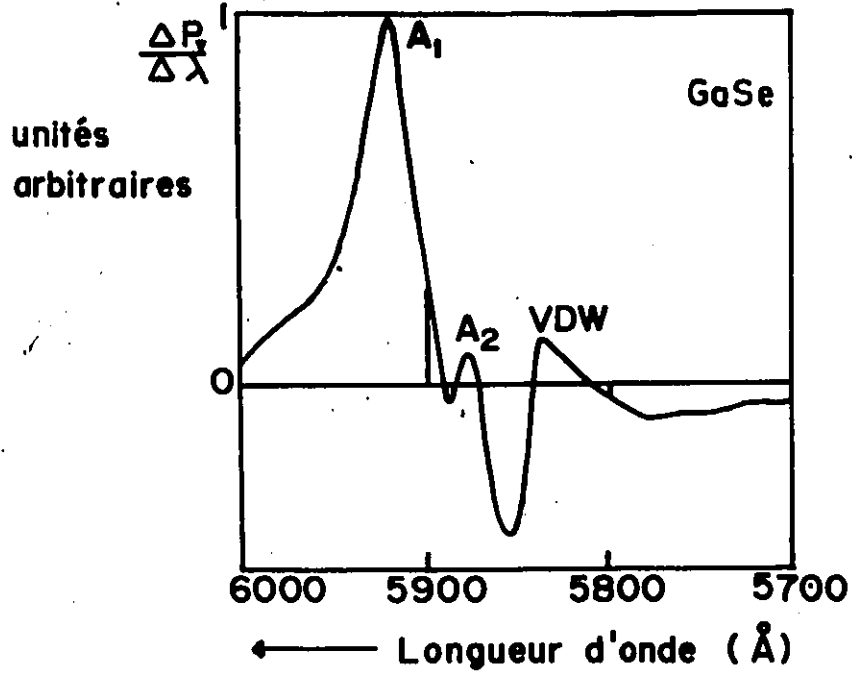
férences, est de l'ordre de  $10\mu$ .

Le comportement de  $A_1$  en fonction de la température est illustré sur la figure 22 où les cercles donnent la position de  $A_1$  et les points, la position des franges d'interférences. Comme pour  $MoS_2$ , et en accord avec le modèle de Fan <sup>[48]</sup>, le coefficient de température pour  $A_1$  passe d'une valeur presque nulle à basse température à une valeur constante ( $\approx -0.6\text{meV/K}$ ) à 300K. Cette dernière valeur se compare favorablement avec celle trouvée par Kérimov et al <sup>[69]</sup>. L'analyse de la figure 22 permet de tirer une conclusion dont nous nous sommes déjà servis pour l'analyse de  $MoS_2$ : une structure ayant son origine dans l'espace k (comme  $A_1$ ) et une autre ayant son origine dans l'espace réel (comme les franges d'interférences) n'ont pas le même comportement en fonction de la température.

L'étude en champ magnétique n'a révélé aucun déplacement de  $A_1$  ce qui concorde avec les résultats de Halpern <sup>[27]</sup> et Brebner <sup>[29]</sup>.

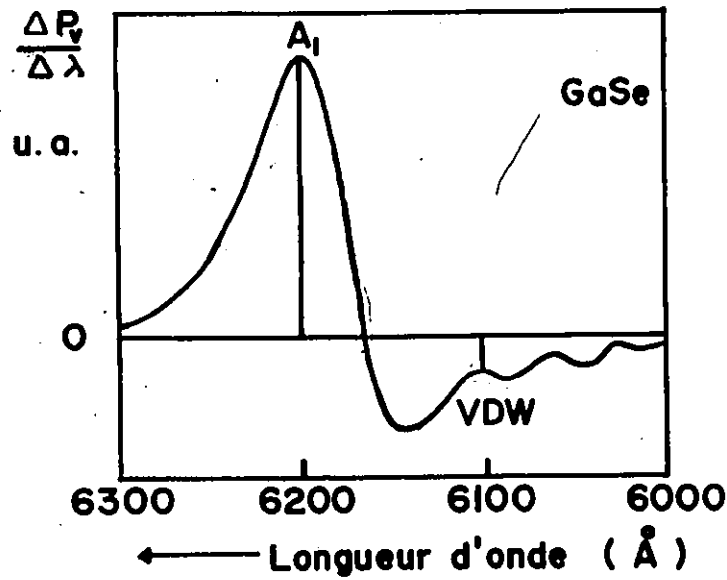
## 2. Étude par effet photovoltaïque modulé en longueur d'onde

Si un échantillon préparé en configuration "sandwich" donne, sous une lampe ordinaire de 60 Watts placée à dix centimètres de la surface de cuivre, un signal de l'ordre de 100 millivolts à température ambiante, il est considéré comme bon et est alors étudié plus en détail. La figure 23 illustre le genre de spectres obtenus. Nous remarquons tout de suite que toute structure interférentielle a disparu. Nous avons vu en développant la théorie de l'effet photovoltaïque que seule une petite épaisseur  $W$  de l'échantillon participait à l'établissement du signal. D'après Sze <sup>[53]</sup>, cette distance  $W$  est de l'ordre de grandeur de la largeur de la zone d'épaissement et donc de l'ordre de  $1000 \text{ \AA}$  à  $1\mu$ . Or les franges d'interférences observées en réflectivité sont dues à des couches d'épaisseur approxi-



T = 60 K

a)



T = 285 K

b)

fig. 23: Spectres de  $(\frac{\Delta P_r}{\Delta \lambda})$  en fonction de  $\lambda$  pour GaSe:  
a) T = 60K  
b) T = 285K

matrice  $10\mu$ , comme nous l'avons montré dans la section précédente; et donc tout le signal photovoltaïque est créé avant que les interférences ne se forment. Pour les mêmes raisons que celles énoncées dans la section sur  $\text{MoS}_2$  nous avons décidé de choisir comme position spectrale d'une structure le maximum de  $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$  et non le zéro, comme la théorie le demande. Ce choix est aussi guidé par le fait qu'un maximum de  $\frac{\Delta R}{\Delta \lambda}$  correspond dans ce cas particulier à un maximum de  $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ . L'examen de la figure 23 a) révèle trois structures dénommées  $A_1$ ,  $A_2$  et VDW. VDW ("Van der Waals") sera étudié plus tard.

a) Étude de  $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$  à différentes températures entre 8 et 300K

L'étude du comportement des structures observées en fonction de la température (figure 24) montre que  $A_2$  disparaît vers 60K. Cette remarque ainsi que l'étude de l'intensité relative de  $A_2$  par rapport à  $A_1$ , telle que montrée par la figure 23 a), permet de conclure que  $A_1$  et  $A_2$  sont les deux premiers niveaux d'une série excitonique. Le lissage de  $A_1$  (2.095 eV) et  $A_2$  (2.118 eV) par l'expression (18)

$$E_n = E_g - \frac{R_e}{n^2} \quad \dots (18)$$

donne  $E_g = 2.126$  eV et  $R_e = 31$  meV. Nous n'avons malheureusement pas observé une troisième niveau qui permettrait la vérification des résultats obtenus.

La figure (24) où les cercles (o) représentent les maxima de photovoltage et les cercles pleins (●) les minima, montre que le comportement des structures dans l'espace k est conforme au modèle de Fan [48], et en tout cas le même que celui observé en réflectivité.

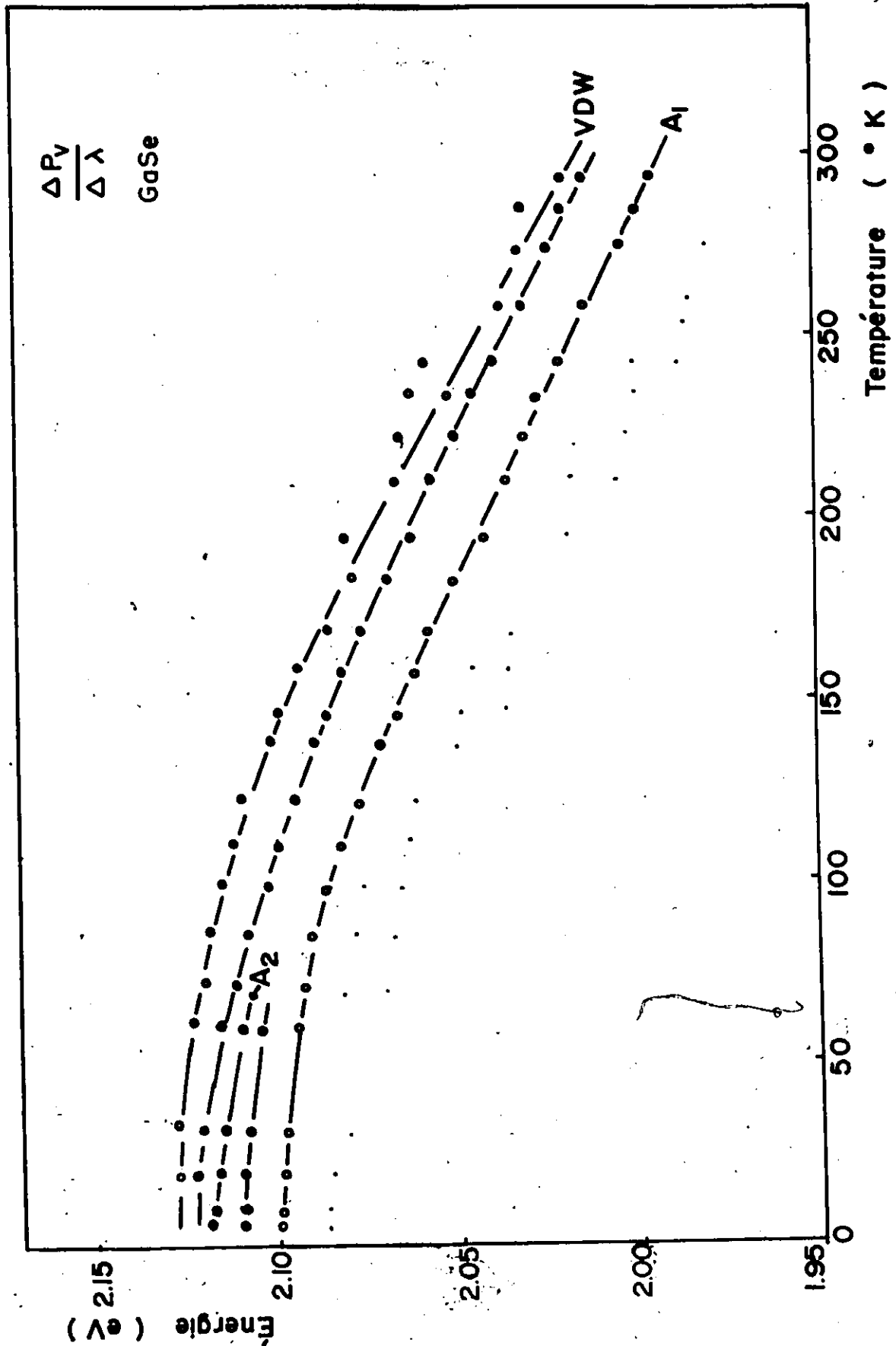


fig. 24<sup>v</sup> Position des structures spectrales en fonction de la température GaSe,  $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$ . Les cercles (o) représentent les maxima de  $\frac{\Delta P_V}{\Delta \lambda}$  et les cercles pleins (●) les minima.

[Note: Les points (.) sur la figure 24 ont une origine interférentielle. En effet, pour des énergies inférieures à celle de  $A_1$ , le coefficient d'absorption est faible, et l'épaisseur  $W$ , dans laquelle est formée le signal photovoltaïque, est par conséquent beaucoup plus grande. Il est possible alors que l'on ait  $W > d$  où  $d$  est la distance entre les couches provoquant les interférences, qui deviennent ainsi détectables par effet photovoltaïque. La différenciation entre les interférences et les structures dans l'espace  $k$  est donc faite en appliquant les conclusions dérivées dans la section précédente.]

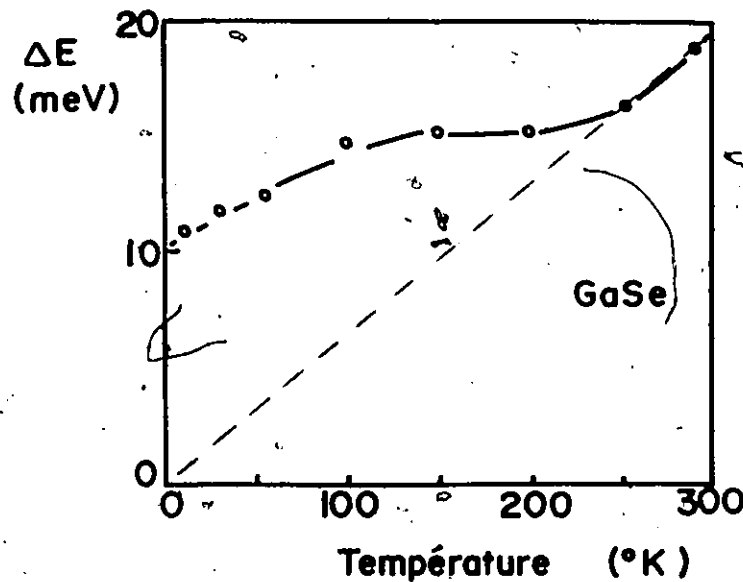


fig. 25: Largeur à demi-hauteur de  $A_1$  par  $\frac{\Delta P}{\Delta \lambda}$  en fonction de  $T$  pour GaSe.

L'étude de la largeur de mi-hauteur de  $A_1$  a été faite sur GaSe comme elle l'a été sur  $MoS_2$ . Elle n'est malheureusement pas aussi productive que pour  $MoS_2$ , puisque la figure 25 n'a pas pu être expliquée. On peut dire qu'à haute température son comportement est normal <sup>[50]</sup> puisqu'une

droite passant par les points au dessus de 250K, passe par l'origine, mais au dessous de 250 K, il reste inexplicable.

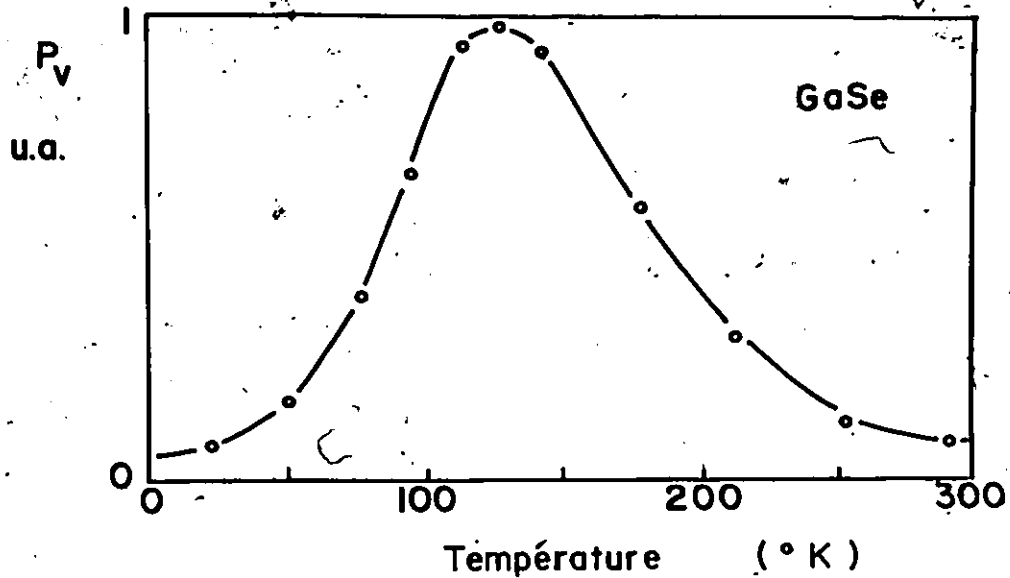
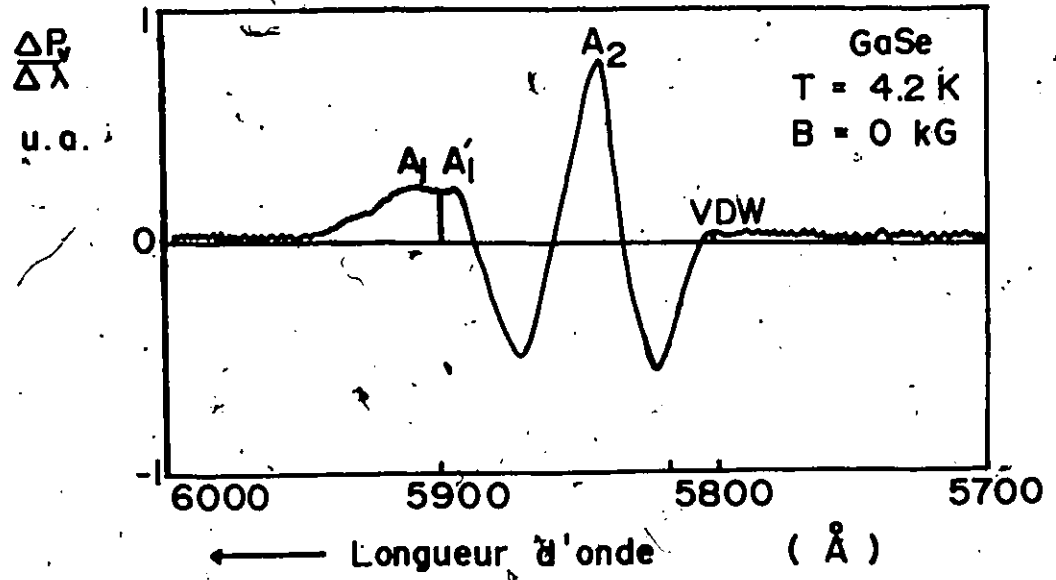


fig. 26: Intensité du signal photovoltaïque en fonction de la température pour GaSe.

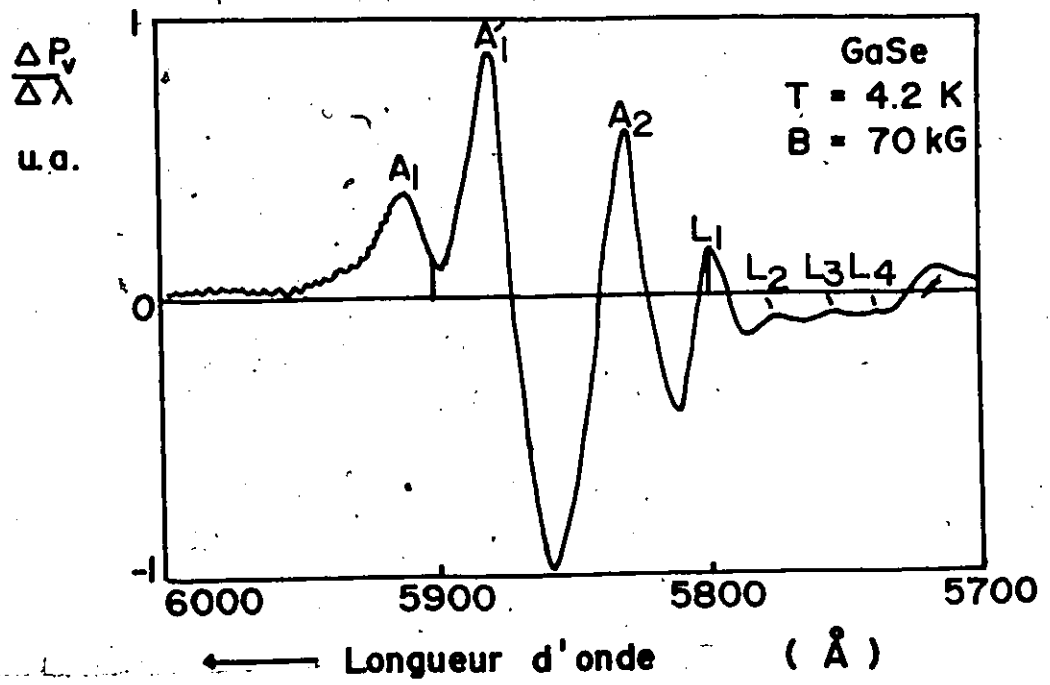
Le comportement du photovoltage en fonction de la température (figure 26) est semblable à celui montré par  $MoS_2$  à la différence près qu'il est encore détectable à température de l'hélium liquide. Ceci rend possible l'étude de GaSe par effet photovoltaïque en fonction d'un champ magnétique.

b) Étude de  $\frac{\Delta P_v}{\Delta \lambda}$  en fonction du champ magnétique

La figure 27 montre des spectres obtenus par effet photovoltaïque, à 4.2K, en champ nul et à 70 kG. Notons tout de suite que toutes les mesures furent effectuées en configuration de Faraday (champ magnétique parallèle à la radiation incidente). Halpern [27] a montré qu'en configuration Voigt, les structures n'étaient déplacées que de 0.75 meV (soit 2 Å)



a)



b)

fig. 27: Spectres de  $\frac{\Delta P_v}{\Delta \lambda}$  en fonction de  $\lambda$  pour GaSe:

a) B = 0 kG

b) B = 70 kG.

à 100 kG par rapport à celles observées en configuration Faraday. Notre montage ne nous permettant pour cette expérience particulière qu'une résolution de 3 meV, il a été décidé de n'étudier GaSe qu'en configuration Faraday. Avant de considérer l'effet du champ magnétique, il est intéressant de comparer les figures 23 a) et 27 a). Au cours d'une expérience, nous avons étudié la forme du signal  $\frac{\Delta P}{\Delta \lambda} V$  pendant le refroidissement du système. Jusqu'à une température d'environ 8K, le signal a une forme semblable à celle montrée sur la figure 23 a). A une température de 4.2K, le signal a la forme montrée sur la figure 27 a), où  $A_2$  est alors beaucoup plus visible, et où  $A_1$  semble se séparer en deux sous-structures  $A_{1'}$  et  $A_1''$ . Ce phénomène est réversible, c'est-à-dire que si la température remonte, le signal va reprendre la forme montrée sur la figure 24 a). Il est possible qu'à basse température un changement se produise dans la phase de l'échantillon comme Frindt [72] l'a montré pour certains composés en couches. Il serait intéressant d'étudier précisément les variations de la résistivité de GaSe entre 8 et 4.2K, car un tel changement de phase se traduirait par une brusque variation de la résistivité. Une telle mesure est malheureusement impossible à faire dans notre laboratoire où nous ne pouvons pas contrôler la température à volonté.

La figure 28 où est portée l'énergie des maxima de photovoltage en fonction du champ magnétique, montre trois familles de courbes. Les cercles (o) représentent les positions spectrales des structures dues aux niveaux de Landau et les cercles pleins (●) celles dues aux excitons et les carrés (□) celles dues à VDW.

En comparant la figure 28 obtenue expérimentalement avec la figure théorique 4, on peut écrire que  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$  et  $L_5$  donnent les posi-

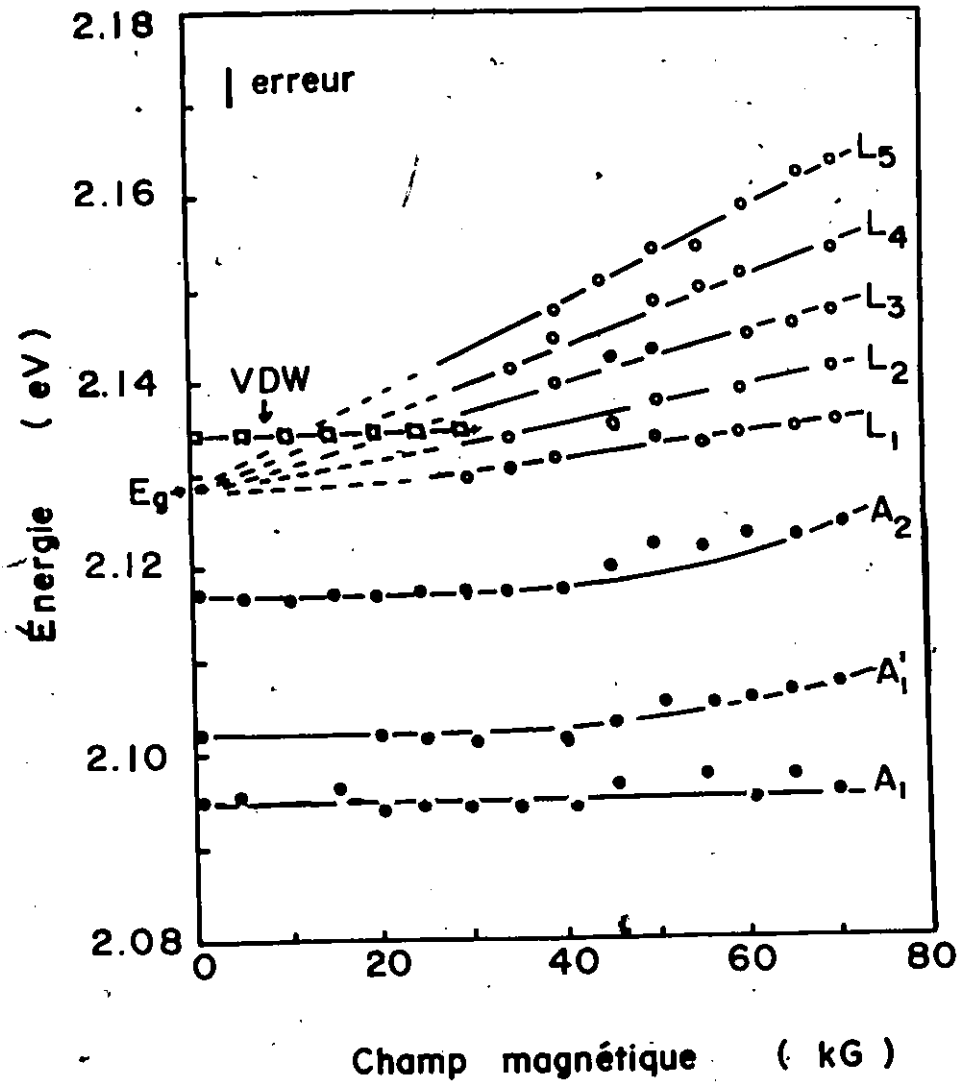


fig. 28: Énergie des maxima de  $\frac{\Delta P}{\Delta \lambda}$  en fonction du champ magnétique pour GaSe. La barre d'erreur donne une idée de l'incertitude pour cette expérience.

- ( o : niveaux de Landau,
- : niveaux excitoniques,
- : VDW )

tions énergétiques des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique. Les droites de nombre quantique élevé convergent vers le point  $E_g = 2.129$  eV qui, d'après la différence des expressions (25) et (26), est la largeur de la bande interdite. Cette valeur se compare très favorablement avec celle obtenue par l'analyse de la série excitonique (2.126 eV) ainsi que celles trouvées par Halpern <sup>[27]</sup>: 2.130 eV et Aoyagi et al <sup>[28]</sup>: 2.132 eV. L'analyse des expressions (25) et (26) montre que la pente de la droite  $L_n$  peut s'écrire

$$\text{pente } (L_n) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{eh}{\mu} \quad \dots(51)$$

où  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$  est la masse réduite. L'analyse de  $L_3$ ,  $L_4$  et  $L_5$  donne  $\mu = 0.16m_0$  ce qui est en excellent accord avec la valeur trouvée par Halpern <sup>[27]</sup>.

Jusqu'à un champ de 30 kG, aucun déplacement de la ligne  $A_2$  n'est observable, donc l'effet Zeeman, s'il y en a un, est peu important. Nous en déduisons donc par l'expression (22) que les masses efficaces du trou et de l'électron sont approximativement les mêmes.

La figure 29 montre le déplacement diamagnétique de  $A_2$  en fonction de  $B^2$ , et, quoique la courbe ne soit pas très précise, on peut reconnaître une droite dont la pente est reliée à la masse réduite de l'exciton par l'expression (24). On trouve que  $\mu^* = 0.3 m_0$  et donc, puisque  $m_e^* = m_t^*$  on en déduit  $m_e^* = m_t^* = 0.6 m_0$ . L'expression (19) permet de dériver la valeur du rydberg excitonique comme étant 38 meV. Ceci se compare favorablement avec la valeur 31 meV calculée par l'analyse de la série excitonique et la valeur expérimentale 34 meV mesurée directement sur le graphique 28.

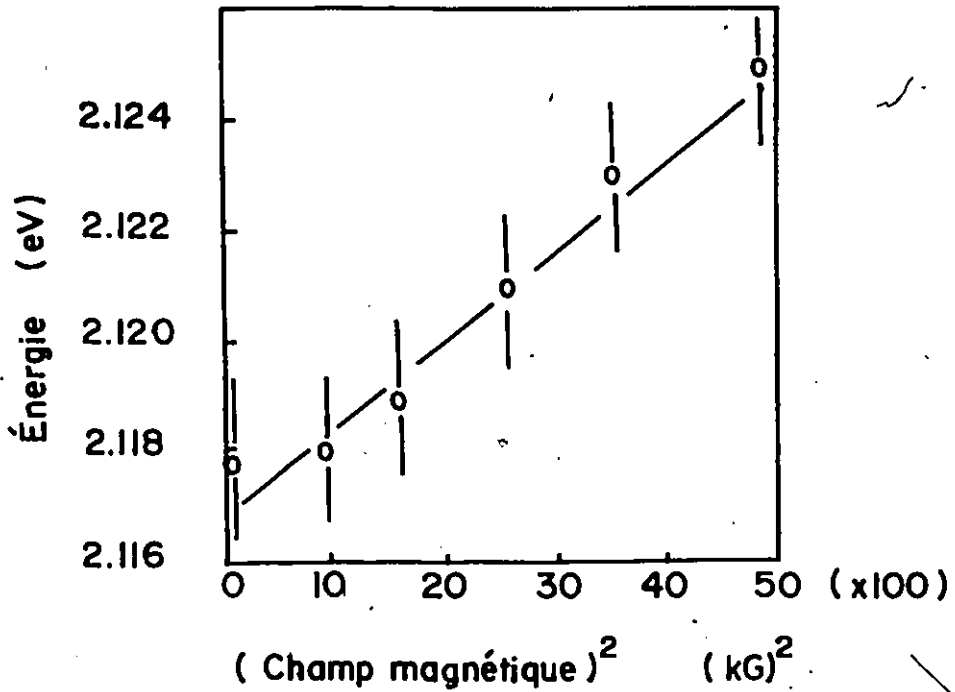


fig. 29: Déplacement diamagnétique  $A_2$ .  
Énergie de  $A_2$  en fonction de (champ magnétique)<sup>2</sup>.

$A_1'$ , qui n'a été rapporté par aucun auteur à l'heure actuelle, pourrait être le premier niveau d'une deuxième série excitonique. En effet, les structures de bandes théoriques calculées par Kamimura et Nakao [31] et Lieh-Hak-Ping et Subashiev [33] donnent deux bandes de conduction  $\Gamma_3^-$  et  $\Gamma_3^+$  séparés par une énergie de l'ordre de 10 meV. N'ayant pas observé de structure associée à  $A_1'$ , il nous est impossible de confirmer une telle hypothèse. Le déplacement diamagnétique de  $A_1'$  permet d'obtenir la valeur approximative de la masse réduite de cet exciton, soit  $\mu = 0.13 m_0$ .

La figure 28 nous montre en plus que la structure VDW, dont le comportement en fonction de la température est donnée par la figure 24, n'est pas affectée par le champ magnétique. Cette structure, qui ne peut faire partie de la série excitonique puisqu'elle se trouve à une énergie supérieure à  $E_g$  a été observée par Halpern [27] qui l'interprète comme

étant due aux liaisons van der Waals entre les deux couches fortement liées dans la maille élémentaire de la modification  $-\beta$  du GaSe hexagonal (décrit par Jelinek et Hahn [73]).

C. Description des résultats partiels obtenus pour GaS

Nous avons essayé d'étudier GaS comme nous l'avons fait pour MoS<sub>2</sub> et GaSe. Un échantillon préparé en configuration sandwich comme indiqué dans le chapitre précédent donne, à température ambiante, un signal photovoltaïque de l'ordre de 100 mV quand il est placé sous une lampe ordinaire de 60 W. Les spectres faits sur ce composé à température ambiante n'ont révélé aucune structure bien définie. Quand on refroidit l'échantillon, le signal photovoltaïque commence par augmenter pour atteindre son maximum à 250K, puis il décroît très rapidement jusqu'à n'être plus détectable en dessous de 200K ainsi que le montre la figure 30. L'explication est la même que celle donnée pour MoS<sub>2</sub>. La réflectivité modulée en longueur d'onde n'a rien révélé à température ambiante et n'a montré à température de l'azote liquide qu'une structure mal définie. Bassani et al [26] montrent que la transition caractérisant la bande interdite de GaS est indirecte et, par conséquent, plus difficile à observer. D'après ces auteurs, elle est située à 3.026 eV (4090 Å) à 77K; or notre montage expérimental n'est pas étudié pour travailler dans l'ultra-violet et notamment, les lames utilisées pour la modulation de longueur d'onde sont en verre ordinaire dont l'indice de réfraction varie rapidement vers 4000 Å, rendant les mesures en dérivées très imprécises. De plus, plusieurs auteurs (Bassani et al [26], Kohn et al [25], ...) ont montré que les structures intéressantes n'apparaissent dans GaS qu'à partir de 3.5 eV. Il a donc été décidé de ne pas pousser plus loin l'étude de GaS.

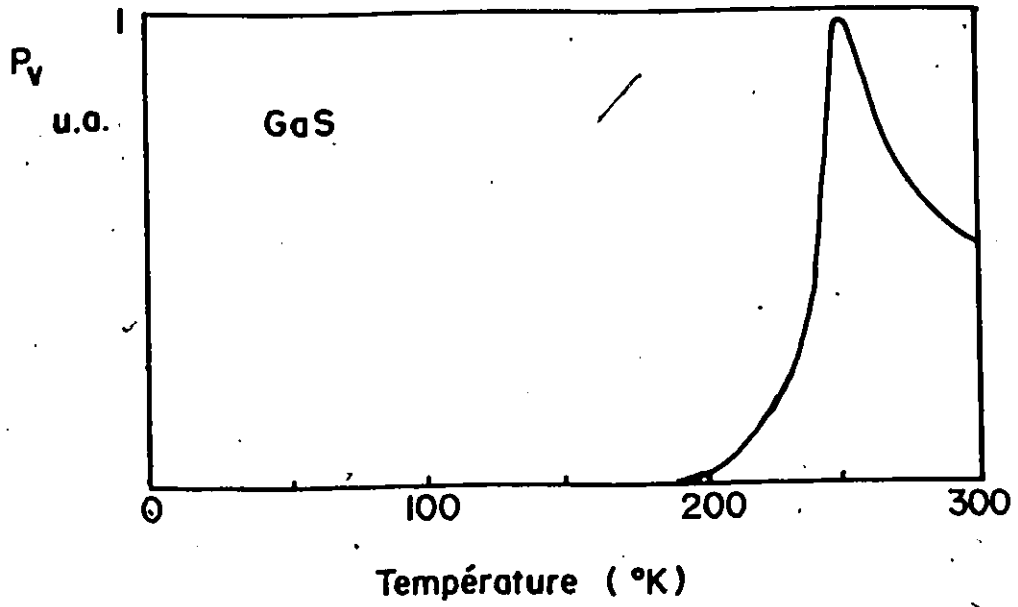


fig. 30: Intensité du signal photovoltaïque en fonction de la température pour GaS.

## Chapitre V

### CONCLUSION

Nous avons étudié  $\text{MoS}_2$  et  $\text{GaSe}$  par réflectivité et par effet photovoltaïque sous deux modulés en longueur d'onde à différentes températures et à différents champs magnétiques.

1. Pour  $\text{MoS}_2$ , nous avons observé en réflectivité modulée en longueur d'onde, quatre transitions indépendantes (A, A', B, B') qui caractérisent la région spectrale du premier bord d'absorption, conformément aux prédictions théoriques [18,19]. L'analyse de la série excitonique A donne, à 8K, comme largeur de la bande interdite  $E_g = 2.012$  eV et comme rydberg excitonique  $R_e = 0.271$  eV ce qui donne une masse excitonique réduite  $\mu = 0.36 m_0$ . La stabilité des structures dans un champ magnétique de 70 kG confirme l'hypothèse d'une masse efficace élevée. Cette étude a révélé aussi la présence entre  $A_1$  et  $A_2$  d'une structure inconnue attribuée à la phase 3R contenue dans nos échantillons.

L'étude de  $\text{MoS}_2$  par effet photovoltaïque modulé en longueur d'onde a confirmé les résultats obtenus par réflectivité et a révélé en plus la présence, à une énergie plus basse que celle de  $A_1$ , d'une structure extrinsèque que l'on pense due à un niveau d'impuretés. Nous avons montré que, pour des raisons de très forte résistivité, le signal photovoltaïque n'est plus détectable pour  $T < 20\text{K}$ . Cette technique ne permet donc pas l'étude du comportement en fonction d'un champ magnétique puisque d'après notre montage, une telle étude requiert un échantillon à 4.2K.

2. Pour GaSe, l'étude en réflectivité modulée en longueur d'onde n'a pas été très productive à cause d'interférences. Seul le niveau  $A_1$  d'une série excitonique a été observé.

L'étude de GaSe par effet photovoltaïque modulé en longueur d'onde a permis l'observation des deux premiers niveaux de la série excitonique A dont nous avons déduit la largeur de la bande interdite  $E_g = 2.126$  eV et le rydberg excitonique  $R_e = 31$  meV d'où l'on tire  $\mu = (0.27 \pm 0.04)m_0$ . Contrairement à ce qui a été observé dans  $MoS_2$ , le signal photovoltaïque est encore détectable à 4.2K. L'étude en fonction du champ magnétique permet l'observation de niveaux de Landau jusqu'au nombre quantique  $\bar{n} = 5$ . L'analyse de ces niveaux donne  $\mu = (0.16 \pm 0.08)m_0$  ce qui se compare favorablement avec la valeur trouvée précédemment et celle trouvée par l'étude du déplacement diamagnétique de  $A_2$ :  $(0.30 \pm 0.10) m_0$ . On observe en plus dans GaSe à 4.2K le premier niveau d'une deuxième série excitonique, conformément aux prédictions théoriques <sup>[31,33]</sup>.

Un des buts de ce travail, en plus de l'étude des composés eux-mêmes, était l'étude de l'effet photovoltaïque modulé en longueur d'onde. Nous avons étudié deux composés: pour l'un de ceux-là, ( $MoS_2$ ), l'effet photovoltaïque est un outil moins puissant que la réflectivité, alors que pour l'autre (GaSe), c'est le contraire, puisqu'un phénomène d'interférences n'est pas observable par effet photovoltaïque.

Les méthodes utilisés au cours de ce travail se sont révélés efficaces pour l'étude d'un semi-conducteur et un projet de recherche semblable sur les composés  $MoSe_2$ ,  $MoTe_2$ ,  $WS_2$ ,... de la famille de  $MoS_2$  pourrait être envisagé.

APPENDICE

Nous avons prouvé dans la section sur la théorie de l'effet photovoltaïque que la densité de courant totale peut être reliée au coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  par l'expression (38):

$$J_f = \frac{q^2 N_0}{\epsilon_s} \mu_n I_0 \eta \tau \left[ W - \frac{1}{\alpha(\omega)} + \frac{e^{-\alpha(\omega)W}}{\alpha(\omega)} \right] \quad \dots (38)$$

que nous utiliserons sous la forme:

$$J_f = A \left[ W - \frac{1}{\alpha(\omega)} + \frac{e^{-\alpha(\omega)W}}{\alpha(\omega)} \right] \quad \dots (52)$$

où  $W$  est une constante. Supposons qu'à  $\omega = \omega_0$ ,  $\alpha(\omega)$  soit un maximum, c'est-à-dire que les deux conditions:

$$\dot{\alpha}_0 = \left( \frac{d\alpha}{d\omega} \right)_{\omega_0} = 0 \quad \dots (53)$$

$$\text{et } \ddot{\alpha}_0 = \left( \frac{d^2\alpha}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} < 0 \quad \dots (54)$$

sont vérifiées. Étudions le comportement de  $J_f$  au voisinage de  $\omega_0$ .

$$\left( \frac{dJ_f}{d\omega} \right)_{\omega_0} = A \left[ \frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha W} - \frac{W}{\alpha} e^{-\alpha W} \right]_{\omega_0} \dot{\alpha}_0 \quad \dots (55)$$

$$= 0 \quad \text{par (53)}$$

$J_f$  est donc un extrême à  $\omega = \omega_0$ . Étudions le signe  $\frac{d^2 J_f}{d\omega^2}$  à  $\omega = \omega_0$ .

Si l'on réécrit l'expression (55) sous la forme:

$$\left( \frac{dJ_f}{d\omega} \right) = A f(\omega) \dot{\alpha} \quad \dots (56)$$

on obtient

$$\left( \frac{d^2 J_f}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} = A \left( \frac{df(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} \dot{\alpha}_0 + A f(\omega)_{\omega_0} \ddot{\alpha}_0 \quad \dots(57)$$

Le premier terme est nul par l'expression (53). A est une constante positive et par l'expression (54)  $\ddot{\alpha}_0$  est négatif; donc  $\frac{d^2 J_f}{d\omega^2}$  a le signe inverse de  $f(\alpha)_{\omega = \omega_0}$ . Si l'on définit:

$$W = \frac{a}{\alpha} \quad \dots(58)$$

où a est une constante positive non dimensionnée, on peut écrire

$$f(\alpha) = \frac{1}{\alpha^2} [1 - e^{-a} - ae^{-a}] \quad \dots(59)$$

$\alpha^2$  étant toujours positif, cherchons le signe de g(a):

$$g(a) = [1 - e^{-a} - ae^{-a}] \quad \dots(60)$$

$$\text{On a } \lim_{a \rightarrow 0^+} g(a) = 0^+ \quad \text{et} \quad \lim_{a \rightarrow \infty} g(a) = 1 \quad \dots(61)$$

$$\frac{d}{da} g(a) = ae^{-a} \quad \dots(62)$$

or l'expression (62) est toujours positive pour  $a > 0$  donc g(a) est une fonction croissante; d'après (61) g(a) est toujours positif, donc f(α) est positif, donc  $\left( \frac{d^2 J_f}{d\omega^2} \right)_{\omega_0}$  est négatif, et donc  $J_f$  est un maximum.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- J.A. Wilson et A.D. Yoffe, Adv. Phys. 18, 193 (1969).
- 2- W.Y. Liang et S.L. Cundy, Philos. Mag., 19, 1031, (1968).
- 3- J.C. McMenamin et W.E. Spicer, Phys. Rev. Lett., 29, 1501, (1972).
- 4- G. Levegne, S. Robin-Kandare, L. Martin et F. Pradel, Phys. Status Solidi B58, K65 (1973).
- 5- R.F. Frindt et A.D. Yoffe, Proc. R. Soc., A273, 69, (1963).
- 6- B.L. Evans et P.A. Young, Proc. R. Soc., A284, 402, (1965);  
298, 74, (1967).
- 7- B.L. Evans et K.T. Thompson, J. Phys., D1, 1619 (1968).
- 8- E. Fortin et F. Raga, Phys. Rev., 11, 905 (1975).
- 9- T.L. Wieting et A.D. Yoffe, Phys. Status Solidi 37, 353, (1970).
- 10- W.Y. Liang, J. Phys. C4, L378 (1971).
- 11- B.L. Evans et P.A. Young, Phys. Stat. Solidi, 25, 417, (1968).
- 12- O.P. Agnihotri, J. Phys. Chem. Solids, 33, 1173, (1972).
- 13- B.L. Evans et K.T. Thompson, J. Phys. E2, 327 (1969).
- 14- A.R. Beal, J.C. Knights et W.Y. Liang, J. Phys., C5, 3540, (1972).
- 15- G. Weiser, Surf. Sci., 37, 175, (1973).
- 16- R.D. Edmonson, Solid State Commun., 10, 1085, (1972).
- 17- D.A. Bromley, R.B. Murray et A.D. Yoffe, J. Phys., C5, 759, (1972).

- 18- L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 30, 784 (1973);  
Phys. Rev. B8, 3719, (1973).
- 19- R.V. Kasowski, Phys. Rev. Lett., 30, 1175, (1973).
- 20- G.I. AbutaIybov et M.L. Belle, Sov. Phys. Semicond., 8, 234, (1974).
- 21- C. Tatsuyama, C. Hamaguchi, H. Tomita et J. Nakai, Jap. J. of App. Phys., 10, 1698 (1971).
- 22- R.H. Bube et E.L. Lind, Phys. Rev., 115, 1159, (1959).
- 23- A. Cingolani, C. Manfredotti, A. Minafra et A. Rizzo, Phys. Stat. Sol.(a), 6, 63, (1971).
- 24- Y. Sasaki, C. Hamaguchi et J. Nakai, J. of Jap. Phys. Soc., 38, 162, (1975) , J. of Jap. Phys. Soc., 38, 169 (1975).
- 25- S. Kohn, Y. Petroff et Y.R. Shen, Surf. Sci., 37, 205 (1973).
- 26- F. Bassani, D.L. Greenaway et G. Fisher, Proc. Intern. Conf. on the Phys. of Semic. (1964) p. 51.
- 27- J. Halpern, Proc. Intern. Conf, on the Phys. of Semic., (1966) p. 180.
- 28- K. Aoyagi, A. Misu, G. Kuwabara, Y. Nishina, S. Kurita, T. Fukurdi, O. Akimoto, H. Hasegawa, M. Shinada et S. Sugano, Proc. Intern. Conf. on the Phys. of Semic., (1966) p. 174.
- 29- J.L. Brebner, Can. J. Physics 51, 497, (1973).
- 30- J.L. Brebner et E. Mooser, Phys. Rev. Lett., 24A, 274, (1967).
- 31- H. Kamimura et K. Nakao, Proc. Intern. Conf. on the Phys. of Semic., (1966) p. 27.

- 32- F. Bassani et G.P. Parravicini, Nuovo Cimento, 50B, 95, (1967).
- 33- ~~Dieh~~ Hak-Ping et V.K. Subashiev, Sov. Phys. Solid State, 13, 2512, (1972).
- 34- F. Bassani, Proc. Int. School Phys. "Enrico Fermi", Course XXXIV, éd. J. Tauc, (Acad. Press), 33, (1966).
- 35- G. Harbeke, Phys. Stat. Solidi, 27, 9 (1968); "Optical Properties of Solids", éd. F. Abelès (North Holland) 21, (1972).
- 36- L. Landau et E. Lifshitz, "Mécanique quantique", éd. Mir (Moscou), L.I. Shiff, "Quantum Mechanics", éd. McGraw-Hill, 3<sup>ème</sup> édition, (1968).
- 37- J.D. Jackson, "Classical Electrodynamics", éd. J. Wiley, p. 179, (1962).
- 38- D.L. Greenaway, "Optical properties of Semiconductors"
- 39- R.J. Elliott, Polarons and Excitons, éd. par C.G. Kupfer et D.G. Whitfield, Plenum Press, New York, (1963).
- 40- H. Haken, Polarons and Excitons, Op. Cit.
- 41- S. Nikitine, Progr. Semicond., 6, 233, (1962).
- 42- R.S. Knox, Sol. St. Phys., Suppl. No. 5, (1963).
- 43- E.F. Gross, Nuovo Cimento, 3, 672 (1956).
- 44- J. O. Dimmock, Semicond. and Semimetals, Ac. Press, New York, Vol. 3, 259, (1967).
- 45- R. G. Glinsky, K.S. Song et J.C. Woolley, Phys. Stat. Sol. (b), 48, 815 (1971).

- 45.5- S. Nikitine, J. Biellmann, J.L. Deiss, M. Grossman, J.B. Grun,  
J. Ringiessen, C. Schwab, M. Sieskind et L. Wursteisen, Proc. Intern.  
Conf. Phys. of Semic. Exeter, (1962), p. 431.
- 46- J.G. Mavroides, "Optical properties of Solids", éd. F. Abelès  
(North Holland) 351, (1972).
- 47- R.J. Elliott et R. Loudon, J. Phys. Chem. Solids, 15, 196, (1960).
- 47.5- K. S. Song, communication privée (1975)
- 47.75- J. H. Van Vleck, "Electric and magnetic susceptibilities",  
(Oxford University Press) 178, (1932)
- 48- H. Y. Fan, Phys. Rev., 82, 900, (1951).
- 49- G.D. Mahan, J. Phys. Chem. Solids, 26, 751, (1965).
- 50- Y. Toyozawa, Progr. Theor. Physics, 20, 53, (1958).
- 51- L. Landau, Z. Physik, 64, 629, (1930).
- 52- L.M. Roth, B. Lax et S. Zwerdling, Phys. Rev. 114, 90, (1959).
- ~~52.25-~~ J.M. Luttinger, Phys. Rev., 102, 1030, (1956).
- 52.50- C.R. Pidgeon et R.N. Brown, Phys. Rev., 146, 575, (1966).
- 52.75- M. Altarelli et N.O. Lipari, Phys. Rev. B9, 1733, (1974).
- 53- S.M. Sze, "Physics of Semiconductor devices", éd. J. Wiley, (1969).
- 54- J. Tauc, "Photo and thermoelectric effects in Semiconductors",  
International Series of Monographs on semiconductor Chap. 3 (1962)
- 55- P. Rochon et E. Fortin, Can. J. Phys. 52, 1173, (1974).  
P. Rochon, Thèse de Doctorat, Université d'Ottawa, à paraître.

- 56- M. Cardona, "Modulation Spectroscopy", Solid State Physics Sup. # 11, (1969).
- 57- A. Filion, Thèse de Doctorat, Université d'Ottawa (1973).
- 58- E. Fortin, RSI, 41, 1252, (1970). 7
- 59- E. Fortin et P. Rochon, Communication privée, (1974).
- 60- T.M. Dauphinee et H. Preston, RSI, 25, 884, (1954).
- 61- R.E. Drews, Bull. Am. Phys. Soc., 12, 384, (1967).
- 62- J. Hermanson et J.C. Phillips, Phys. Rev., 150, 652, (1966)
- 63- G. Harbeke et E. Tossati, Phys. Rev. Letter, 28, 1567, (1972).
- 64- G. Jones et J.L. Brebner, J. Phys. C4, 723, (1971).
- 65 R. Fivaz et E. Mooser, Phys. Rev., 163, 743, (1967).
- 66- T.J. Wieting et A.D. Yoffe, Phys. Stat. Sol., 37, 353, (1970).
- 67- F. Raga, Communication privée, (1975).
- 68- P. Rochon et E. Fortin, Phys. Rev. B, 15 Sept. 1975, à paraître.
- 69- I.G. Kerimov, N.G. Aliev et M.M. Kurbanov, Sov. Phys. Semicond., 7, 1575, (1974).
- 70- M.V. Klein, "Optics" by Wiley, (1970).
- 71- P.C. Leung, G. Andermann, W.G. Spitzer et C.A. Mead, J. Phys. Chem. Solids, 27, 849, (1966).
- 72- R.F. Frindt, Congrès de l'ACP, York University, Conférence EA2, (1975).
- 73- F. Jellinek et H. Hahn, Z. Naturforsch., 16, 713, (1961).