Plasmonique hybride : propriétés optiques de nanostructures Au-TMD, couplage plasmon-exciton

Inès Abid

▶ **To cite this version:**

Inès Abid. Plasmonique hybride : propriétés optiques de nanostructures Au-TMD, couplage plasmon-exciton. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30333 . tel-01996786

HAL Id: tel-01996786

https://theses.hal.science/tel-01996786

Submitted on 28 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *Date de défense (24/11/2017)* **par :**

Ines Abid

Plasmonique hybride : Propriétés optiques de nanostructures Au-TMD, couplage plasmon-exciton

---

JURY

Cyriaque GENET	ISIS (Strasbourg)	Rapporteur
Bernard HUMBERT	IMN (Nantes)	Rapporteur
Marc LAMY DE LA CHAPELLE	IMMM (Le Mans)	Examinateur
Adnen MLAYAH	CEMES (Toulouse)	Directeur de thèse
Paulina PLOCHOCKA	LNCMI (Toulouse)	Président de jury

École doctorale et spécialité :
SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

Unité de Recherche :
Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES)

Directeur de Thèse :
MLAYAH Adnen

Rapporteurs :
GENET Cyriaque et *HUMBERT Bernard*

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier vivement tous les membres de mon jury de thèse : Cyriaque genet et Bernad Humbert d'avoir accepté de rapporter sur mon travail de thèse, et Marc Lamy de La Chapelle, Plochocka Paulina, et Vincent Paillard pour leurs contributions à l'évaluation de ce travail. Je les remercie également pour la discussion intéressante et très enrichissante que nous avons eue le jour de ma soutenance.

Je remercie très chaleureusement Adnen Mlayah, mon directeur de thèse. Merci Adnen de m'avoir si bien accompagnée durant ces trois années. J'ai tant appris des discussions que nous avons eues. Je souhaite aussi te remercier d'avoir apporté tant de soin à la relecture de mon manuscrit et d'avoir cru en moi aux moments ou j'avais beaucoup de doutes. Merci pour 'ce voyage' (comme tu l'appelles) très enrichissant que j'ai eu en te côtoyant. Ta passion pour la physique, et pour ton travail m'avait toujours inspirée. D'ailleurs, grâce à toi j'ai appris que " le voyage est plus important que la destination". Une des leçons qui restera gravée dans ma mémoire à jamais.

J'adresse également un très grand merci à Renaud Péchou. Merci Renaud pour tes qualités humaines et scientifiques, merci d'avoir été présent à chaque fois que j'ai eu besoin de l'aide. Ton implication et ta bonne humeur ont toujours apaisé les moments de corrections et d'envoi (surtout) des publications. Ce fut vraiment un plaisir pour moi de travailler avec toi.

J'adresse également un immense merci à Patrick Benzo. Je suis ravie de t'avoir connu et d'avoir travaillé avec toi. Merci pour ta gentillesse et ta bonne humeur. C'était toujours agréable de discuter avec toi. Merci également pour ta disponibilité à chaque fois que j'avais besoin de ton aide dans le cadre de notre collaboration ou de l'enseignement.

Grand merci aux gens qui m'ont accompagnée ou formée sur des mainps : Gregory Seine Frederic Neumayer, Sebastien Moyano, Beatrice Pecassou, Arnaud Le-Priol, Robin Cours.

Je remercie également mes collaborateurs à l'université de Rice, le Pr Jun lou, Weibing Chen, Jiangtang Yuan, Arash Bohloul, Sina Najmaei, pour leurs collaborations ainsi pour leur accueil chaleureux lors de ma visite à l'université de Rice à Houston.

Je veux remercier les personnes qui ont fait partie de mon entourage proche au cours de ces trois années. Les doctorants et les post-docs : Iman, David et sa femme Martha, Upkar, Guiseppe, Adréana, Thomas, Louis-Alfrèdo...

Mes amis les Tunisiens à Toulouse, Ghada, Manel, Asma, grâce à vous je me suis sentie toujours bien entourée, merci pour votre soutien, votre disponibilité, et vos encouragements.

Mes remerciements à mes amis d'enfance, Rahma, Hajer, Aya, Nesrine, Imen, Hanen, Wafa, Fatma qui malgré la distance, étaient là, avec moi, étape par étape, pour m'encourager et me soutenir.

Mon frère Fedi et ma soeur Emna, je suis fière de vous, j'apprends toujours de vous, merci de m'avoir rappelé, sans que vous le sachiez, que je peux tout surmonter.

Le meilleur pour la fin, derrière une fille (docteure), un père ouvert, qui croit en elle, qui la soutient et la protège, et une mère qui lui fait confiance, et qui prie pour elle chaque matin. Maha et Younes, c'est à vous que j'offre cette thèse et tous succès dans ma vie.

Résumé

Récemment, la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) (MoS_2, WS_2, $MoSe_2$...) a suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche en raison de leurs propriétés optiques, électroniques et spintroniques exceptionnelles. Ma thèse est centrée sur l'association de monocouches de TMDs à des nano-structures plasmoniques. Ces dernières apportent une exaltation des propriétés d'absorption, de diffusion et d'émission optiques qui peuvent être mises à profit dans divers domaines d'applications tels que l'opto-électronique, la photo-catalyse ou les capteurs.

Dans une première partie je me suis intéressée à l'interaction plasmon-exciton dans des systèmes hybrides constitués de couches de $MoSe_2$ élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et transférées sur les nanodisques d'or. La résonance plasmon est contrôlée par le diamètre et la séparation entre les nano-disques. Grâce à des mesures de transmission optique et de photoluminescence, et à une analyse détaillée des réponses spectrales basée sur un modèle analytique et des simulations numériques, j'ai mis en évidence un couplage de type Fano entre les plasmons de surface des nanodisques et les transitions excitoniques de $MoSe_2$. J'ai étudié la dépendance de ce couplage en fonction de la taille des disques, du nombre de monocouches de $MoSe_2$ déposées et aussi en fonction de la température. Une analyse quantitative des résultats a été menée en simulant numériquement non seulement le champ local plasmonique mais aussi son couplage avec le moment dipolaire des transitions excitoniques.

Pour compléter l'exploration des propriétés optiques du système $MoSe_2$@Au, je me suis intéressée à la diffusion Raman dans des conditions d'excitation résonante et non-résonante de la transition hybride plasmon-exciton. L'idée principale étant que la résonance plasmonique apporte une exaltation de la diffusion Raman par effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) tandis que les transitions excitoniques contribuent par l'effet Raman résonnant. Cette combinaison des résonances plasmonique et excitonique conduit à un effet SERS résonant. J'ai ainsi pu distinguer les contributions relatives de ces deux résonances, notamment grâce à l'imagerie confocale de la diffusion Raman. J'ai également montré que, dans ces conditions d'excitation résonnante de la transition plasmon-exciton, un phénomène d'hyperthermie a lieu. la modélisation par simulation numérique du champ proche optique et de la diffusion Raman a été utile pour comprendre les principaux facteurs limitatifs de l'exaltation Raman.

Ensuite, la couche de $MoSe_2$ a été utilisée comme substrat de nanoparticules d'Au. Les mesures de photoluminescence ont révélé une extinction quasi-totale de l'émission de la photoluminescence. Afin d'expliquer ce phénomène, deux possibilités ont été discutés : (i) le passage de la structure de bande électronique de la couche de TMD d'un semiconducteur à gap direct à indirect à cause de la contrainte imposée par les nanoparticules d'Au (ii) le désordre structural dû au dépôt des nanoparticules d'Au (iii) le transfert des porteurs photo-générés du semiconducteur vers le métal. Grâce aux mesures Raman, et à l'émission radiative des nanoparticules d'Au, j'ai mis en évidence un phénomène de transfert de charges entre le semi conducteur et le métal. Pour compléter les interprétations proposées, j'ai mené une étude comparative avec les propriétés optiques de couche de TMD couvertes de silice.

Ce travail de thèse a été mené au sein du groupe NeO du CEMES et dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Professeur Jun Lou de l'université de Rice à Houston.

Mots clés : TMD, plasmonique, plasmonique hybride, couplage plasmon-exciton, SERRS, hyperthermie, transfert de charges

Abstract

Transition metal dichalcogenide materials (TMDs) are increasingly gaining attention, due to their unique optical, spintronic, and electronic properties. These properties result from the ultimate confinement in 2D monolayers of a direct band-gap semiconductor and the lack of inversion symmetry in the crystallographic structure. To control and enhance the optical response of these materials, it is interesting to integrate them with plasmonic nano-resonators. The TMDs/plasmonic hybrid systems have been extensively studied for plasmon-enhanced optical signals, photocatalysis, photodetectors, and solar cells. In this context, this thesis deals with the interaction between TMD monolayers and gold nanostructures.

In a first part, an hybrid system composed of CVD grown $MoSe_2$ monolayers transferred on gold nanodisks was studied. Surface plasmon resonance was tuned by controlling the nanodisks size and the inter-disks separation. The optical properties of the nanostructures are probed by means of spatially resolved optical transmission and photoluminescence spectroscopies. Fano-type coupling regime between the surface plasmon of the gold nanodisks and the $MoSe_2$ exciton was evidenced by a quantitative analysis of the optical extinction spectra based on an analytical model. Our interpretations were supported by numerical simulations. The number of $MoSe_2$ monolayer dependence as well as the Temperature dependence of the plasmon-exciton interaction was investigated. Our results were quantatively analysed on the nanometric scale by studying the local electromagnetic near-field and the excitonic transition dipole momentum interaction.

Furthermore, the Raman scattering of $MoSe_2$@Au system was carried out. A particular situation was investigated where a resonant interaction between the surface plasmon of nanodisks and A exciton of $MoSe_2$ occur. The contribution of these two resonances leads to a resonant surface enhanced Raman scattering (SERRS) effect. The Raman Scattering excitation is selected to resonantly excite the Surface Plasmon resonance and $MoSe_2$ excitonic transition simultaneously. The relative contribution of the surface Plasmon and the confined exciton to the resonant Raman scattering signal is pointed out. In this resonant condition, a hyperthermia effect was detected. Numerical simulations of the SERS gain were useful to figure out the main factors affecting the SERS intensity enhancement in $MoSe_2$@Au.

In a second part, the TMD monolayer was used as a substrate of Au nanoparticles. Au nanoislands were deposited on mono- and few-layered $MoSe_2$ flakes. Photoluminescence (PL) measurements revealed a net quenching of the $MoSe_2$ photoluminescence. To figure out the origin of this quenching three possibilities were discussed (i) the charge transfer between the TMD monolayer and the Au particles (ii) the direct to indirect gap transition of the TMD electronic band structure caused by the strain induced by the metal deposition (iii) structural disorder imparted by the nanoparticles in the TMD/metal interface. Owing to the Raman scattering measurements and using the radiative emission of the gold nanoparticles, we evidenced a charge transfetrt between the metallic nanostructures and the semiconductor. In order to complement our interpretations a comparative study with respect to optical properties of TMD covered by a silica film was carried out.

The present work was held within the NeO group in CEMES, in a frame of a collaboration with the group of thr Pr. Jun Lou from Rice university, Houston.

Keywords : TMD, plasmonics, hybrid plasmonics, plasmon-exciton coupling , SERRS effect, hyperthermia effect , charge transfert

Table des matières

Introduction générale 1

1 Etat de l'art **5**

I Les dichalcogénures de métaux de transition 7

I.1 Propriétés structurales des TMDs 7

I.1.1 De la molybdénite à la monocouche atomique 8

I.2 Structure de bandes électroniques 10

I.3 Propriétés optiques 11

I.3.1 Absorption optique 11

I.3.2 Photoluminescence 11

I.3.3 Modes de vibrations et diffusion Raman 13

II Plasmons de surface, notions de base 15

II.1 Historique 15

II.2 Propriétés électroniques et optiques de l'or massif 15

II.3 Plasmons de surface localisés 17

III Systèmes hybrides TMDs/ nano-résonateurs plasmoniques : état de l'art . . 18

III.1 Photoluminescence des TMD hybrides : entre exaltation et extinction 19

III.2 Raman Exaltée à la Surface (SERS) 21

III.2.1 Les TMDs hybrides, des substrats SERS performants . . . 22

III.2.2 L'effet SERS, sonde des propriétés des systèmes hybrides TMD/ plasmoniques 22

III.3 TMD hybrides, quelques applications 23

2 Techniques et outils **29**

I Techniques de préparation des échantillons 31

I.1 Synthèse des couches de TMD 31

I.1.1 CVD : Dépôt Chimique en Phase Vapeur 31

I.1.2 Transfert des couches de TMD 32

I.2 Elaboration/dépôt de nanoparticules d'Au 33

I.2.1 Elaboration de nanodisques d'Au par NSL 33

I.2.2 pulvérisation cathodique magnétron 34

II Techniques de caractérisation optique 35

II.1 La Photoluminescence 35

II.2 La diffusion Raman 38

II.3 La spectroscopie de la transmission 38

III Outils de simulations 38

III.1 Dipôle Discret Approximation 38

III.2 Normalisation du champ électromagnétique 39

III.2.1 Cas d'une sphère métallique isolée 39

III.2.2 Champ généré par un dimère de disque d'Au 45

3 Interaction Plasmon-exciton dans $MoSe_2$@Au **49**
I Présentation des nanostructures hybrides $MoSe_2$@Au . . . 52
II Interaction Résonante vis interaction non résonante . . . 53
III Régime de couplage plasmon-exciton . . . 56
IV Système modèle et simulations numériques . . . 59
IV.1 Conformation de la couche de $MoSe_2$ . . . 60
IV.2 Couplage inter-disques et interaction plasmon-exciton . . . 62
V Effet du nombre de monocouches . . . 67
VI Exaltation de l'Emission de Photoluminescence . . . 70
VII Modélisation de l'interaction plasmon-exciton, approche quantique . . . 71
VIII Étude en température de l'interaction plasmon-exciton . . . 74
VIII.1 Étude expérimentale, analytique . . . 74
VIII.2 Étude théorique . . . 78
IX Conclusion . . . 79

4 Diffusion Raman Résonante Exaltée **85**
I Excitation de la Diffusion Raman . . . 87
II Mesures hors résonance/en résonance . . . 88
II.1 Analyse cartographique du signal Raman . . . 90
II.2 Effet d'hyperthermie dans $MoSe_2$@Au . . . 92
III Exaltation Raman SERRS, effets de la rugosité . . . 95
IV Conclusion . . . 98

5 Dépots d'Au sur $MoSe_2$ **101**
I Morphologie des dépôts Au@$MoSe_2$ . . . 104
II Au@$MoSe_2$: Propriétés optiques . . . 107
II.1 Quenching de la photoluminescence . . . 107
II.1.1 Origines du quenching de la photoluminescence . . . 111
II.1.2 Transfert de charges . . . 111
II.1.3 Effets de contrainte . . . 114
II.2 Diffusion Raman . . . 115
II.3 Effets de la densité/taille des nanoparticules d'Au . . . 117
III Comparaison avec SiO_2 @$MoSe_2$ . . . 120
IV Conclusion . . . 123
Conclusion générale . . . 129

Introduction générale

Depuis que des chercheurs sont parvenus à manipuler une monocouche atomique de graphène en 2004[1], de nombreuses études se sont attachées à comprendre et à explorer les propriétés particulières de ce matériau[2]. Sa structure cristallographique, et le parfait confinement électronique et vibrationnel, lui confèrent des propriétés remarquables de transparence optique, de résistance mécanique, de conductivités électronique et thermique. L'intérêt pour les matériaux bidimensionnels, s'est ensuite étendu à d'autres composés analogues tels que les feuillets de nitrure de bore hexagonal (hBN), les oxydes de graphène, le silicène, le germanène ou encore le phosphorène. En particulier, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) (MoS_2, WS_2, $MoSe_2$ ..) constituent une famille de ces matériaux bidimensionnels qui ont récemment suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche en raison de leurs propriétés optiques, électroniques et spintroniques exceptionnelles[3].
En outre, l'engouement pour ces matériaux est très largement dû aux avancées en matière de synthèse par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur sur des substrats compatibles avec l'industrie de la micro-électronique[4]. Comme dans le graphène, le métal et le chalcogène d'une monocouche de TMD sont répartis sur un réseau cristallin de structure hexagonale. Cependant, du fait de la présence de deux atomes différents, le groupe de symétrie des couches de TMDs ne possède pas de centre d'inversion. Cette propriété est à l'origine d'une bande d'énergie interdite pour des transitions optiques entre états électroniques de valence et de conduction, ce qui confère à ces matériaux un intérêt particulier non seulement pour des études fondamentales mais également pour des applications en opto-électronique (diodes électroluminescentes, photodétecteurs, cellules solaires...), en photo-catalyse (production d'hydrogène, purification d'effluents...) et également dans le domaine des capteurs (de molécules, de gaz, de force...)[5].
D'autre part, le domaine de la plasmonique a connu un développement important cette dernière décennie avec la maîtrise de la synthèse chimique de nano-objets métalliques (Au, Ag, Cu, Al), du développement des techniques de nanostructuration de surface (lithographies optique et électronique, nano-impression...) et les avancées des méthodes expérimentales d'investigation (imageries/spectroscopies confocales, de champ-proche, perte d'énergie d'électrons à hautes résolutions spectrale). Les nano-objets et nano-structures plasmoniques supportent des résonances optiques, dans une large gamme spectrale allant du proche UV jusqu'à l'infrarouge lointain, quasiment modulables à souhait par l'exploitation des effets de taille, de forme, d'environnement et de structuration spatiale[6]. Les résonances plasmoniques sont associées à des états optiques fortement localisés à une échelle bien plus petite que la longueur d'onde optique. Cette localisation de l'énergie électromagnétique est mise à profit pour contrôler, façonner et exploiter l'interaction lumière-matière à l'échelle nanométrique.

Mon travail de thèse est centré sur l'association de couches bidimensionnelles de TMDs et de nanostructures plasmoniques. L'intérêt de cette association réside dans la possibilité de combiner le fort confinement des états électroniques dans un

puits quantique, quasi-bidimensionnel ayant l'épaisseur ultime d'une mono-couche atomique, et des résonances plasmoniques localisées. Les phénomènes d'absorption, d'émission et de diffusion optiques sont déterminés par l'interaction entre plasmons de surface et excitons confinés qui offre une voie nouvelle à l'ingénierie des propriétés optiques et donc à l'émergence de nouveaux nano-matériaux et nano-structures pour l'optique. Mon travail de thèse est donc dédié à l'étude de cette interaction dans des systèmes hybrides associant des couches de diséléniure de molybdène $MoSe_2$ et des nanostructures plasmoniques à base de nanodisques d'Au. Je l'ai mené au sein du groupe NeO (Nano-Optique et Nanomatériaux pour l'Optique) du CEMES dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Professeur Jun Lou de l'université de Rice à Houston. J'ai utilisé plusieurs techniques de spectroscopies optiques (transmission, photoluminescence, diffusion Raman ...) et d'imagerie (microscopie à force atomique, microscopie électronique) pour la caractérisation des propriétés optiques et structurales de ces matériaux hybrides. L'analyse des résultats expérimentaux est appuyée par des simulations numériques et des modèles analytiques.
Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre, résume l'état de l'art des recherches sur les TMDs et les nanostructures hybrides TMDs/résonateurs plasmoniques. Y seront discutés les travaux dédiés aux propriétés optiques en particulier.

Le second chapitre présente les techniques d'élaboration des nanostructures hybrides ainsi que les outils de caractérisation optique que j'ai mis en oeuvre. Une partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des outils de simulations numériques utilisés, et pour partie développés, pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Le troisième chapitre aborde des études expérimentales et théoriques de l'interaction plasmon-exciton dans des couches de $MoSe_2$ transférées sur des nanodisques d'or. Plusieurs situations sont envisagées en fonction du décalage spectral entre résonance plasmonique et transition excitonique. La situation de couplage résonant plasmon-exciton est privilégiée. Les mesures de transmission optique résolues spatialement, couplées à des analyses au moyen d'un modèle analytique et de simulations numériques, permettent d'appréhender la physique du couplage entre les deux excitations et en particulier d'en déterminer le régime. Les principaux facteurs qui influencent le système hybride plasmon-exciton et sa réponse optique, tels que la conformation de la couche de TMDs, son épaisseur, l'espacement entre résonateurs plasmoniques et leur topographie de surface, sont étudiés. Des mesures, en fonction de la température, de la transmission optique et de l'émission de photoluminescence, complétées par une analyse spectrale basée sur un modèle analytique simple, permettent d'extraire la dépendance en température de l'énergie d'interaction plasmon-exciton. Celle-ci est analysée, au moyen de simulations numériques du champ proche optique et de la variation du moment dipolaire de la transition excitonique en fonction de la température.

Le quatrième chapitre, est dédié à la diffusion Raman dans les systèmes hybrides TMDs/résonateurs plasmoniques. Des études en spectroscopie et imagerie Raman confocales, excitées en résonance avec les transitions optiques du système couplé plasmon-exciton, sont présentées ; il s'agit de la diffusion Raman résonante exaltée

de surface qui est analysée ici par comparaison avec la diffusion Raman résonnante. En particulier, l'importance de la rugosité de surface des nano-objets métalliques et un effet d'hyperthemie sont mis en avant car tous deux influencent l'exaltation du signal Raman.

Le cinquième chapitre explore une situation où la couche de TMD sert cette fois-ci de substrat au dépôt de nanoparticules d'or. Dans cette configuration, la physique du système est gouvernée par l'interface métal/TMD. Les mesures de spectroscopie et d'imagerie de photoluminescence et de diffusion Raman permettent de mettre en évidence les effets de contrainte et de déformation de la couche de TMD, les effets de désordre et surtout le phénomène de transfert de charges à travers la barrière Schottky formée par l'interface métal/semiconducteur. Ce dernier joue un rôle important dans la mesure où il influence grandement la réponse optique du système. Une conclusion générale résume l'ensemble des travaux que j'ai menés.

Références

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).

[2] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig, and B. Plaçais, *Reflets de la physique* , 4 (2011).

[3] H. Zhang, *ACS Nano* **9**, 9451 (2015).

[4] Y. Shi, H. Li, and L.-J. Li, *Chemical Society Reviews* **44**, 2744 (2015).

[5] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, *Nature Nanotechnology* **7**, 699 (2012).

[6] C. L. C. Smith, N. Stenger, A. Kristensen, N. A. Mortensen, and S. I. Bozhevolnyi, *Nanoscale* **7**, 9355 (2015).

Chapitre 1

Etat de l'art

Sommaire

I Les dichalcogénures de métaux de transition 7

I.1 Propriétés structurales des TMDs 7

I.2 Structure de bandes électroniques 10

I.3 Propriétés optiques 11

II Plasmons de surface, notions de base 15

II.1 Historique 15

II.2 Propriétés électroniques et optiques de l'or massif 15

II.3 Plasmons de surface localisés 17

III Systèmes hybrides TMDs/ nano-résonateurs plasmoniques : état de l'art 18

III.1 Photoluminescence des TMD hybrides : entre exaltation et extinction 19

III.2 Raman Exaltée à la Surface (SERS) 21

III.3 TMD hybrides, quelques applications 23

I Les dichalcogénures de métaux de transition

Les matériaux 2D : propriétés exceptionnelles

En 2004, *André Geim* et *Konstantin Novoselov*[1] (prix Nobel 2010) ont réussi à détacher une monocouche de graphite avec un ruban adhésif et ont montré que cette monocouche appelée "graphène" est un conducteur électrique bidimensionnel. Depuis, ce matériau suscite l'intérêt des chercheurs, en raison de ses propriétés particulières. En effet, le graphène se caractérise par une très haute mobilité des électrons ($\backsim$10 000 cm 2 $V^{-1}s^{-1}$)[1] à température ambiante, grâce à leur caractère relativiste[2], une grande transparence ($\backsim$97.7%) optique [3], un module de Young très élevé ($\backsim$ 1 TPa)[4] et une conductivité thermique excellente[5]. Récemment, des équipes de recherche se sont intéressées à l'exploration d'autres matériaux de structures similaires[6] tels que les feuillets de nitrure de bore hexagonal (hBN), les oxydes de graphène, le silicène, le germanène, le phosphorène, les MOFs (Metal-Organic Frameworks) , les COFs (Covalent Organic Frameworks), les LDHs (layered double hydroxides), et les dichalcogénures de métaux de transition (MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2, $TaSe_2$, $MoTe_2$).
L'engouement pour ces matériaux est largement dû aussi bien à leurs propriétés remarquables du point de vue fondamental qu'à leurs applications technologiques. En effet, leur flexibilité et leur résistance mécanique ainsi que leur transparence optique présentent un grand intérêt pour des application en électronique et optoélectronique : transistors à effet de champ, diodes électroluminescentes, photodétecteurs, cellules solaires.
En outre, ces matériaux ont la particularité d'avoir une grande surface latérale, favorable pour les applications en électrocatalyse, photocatalyse, catalyse organique et dans le domaine de détection moléculaire[6, 7, 8].
Dans ce travail de thèse je me suis intéressée à la famille des dichalcogénures de métaux de transitions (TMDs) qui présentent les propriétés optiques d'un semiconducteur quasi-bidimensionnel, propriétés modulables en fonction du métal et du chalcogène.

Nous présentons dans la suite les principales caractéristiques des propriétés structurales, électroniques et optiques des TMDs. On s'intéressera en particulier au disélinure de molybdène ($MoSe_2$), le matériau le plus étudié dans le travail de thèse présenté ici.

I.1 Propriétés structurales des TMDs

Les dichalcogénures de métaux de transition, sont de formule générale MX_2 où (M = W, Mo ; X = S, Se). Ils présentent une structure lamellaire formée d'un empilement de feuillets bidimensionnels selon l'axe C (Figure 1.1). Chaque feuillet MX_2 est formé de 3 plans d'atomes : un plan d'atomes de métal entre deux plans d'atomes de chalcogènes. Les liaisons M-X sont de nature covalente, et les liaisons entre feuillets (X-X) sont de type van der Waals (VdW).

Les atomes de chalcogène (S,Se), sont en arrangement hexagonal compact et en coordination trigonale prismatique par rapport aux atomes de métal. Les feuillets peuvent s'empiler de trois manières différentes correspondant à trois polytypes notés 1T , 2H et 3R.
Les $2H - MX_2$ massifs appartiennent au groupe d'espace D_4^{6h} (P/mmc), alors que Les $3R - MX_2$ ont une symétrie rhombohédrale C_5^{3v} $(R3m)$. Quant aux cristaux de TMDs qui présentent le polytype 1T, ils ont une symétrie tétragonale, dans le groupe d'espace D_3^{3d}.

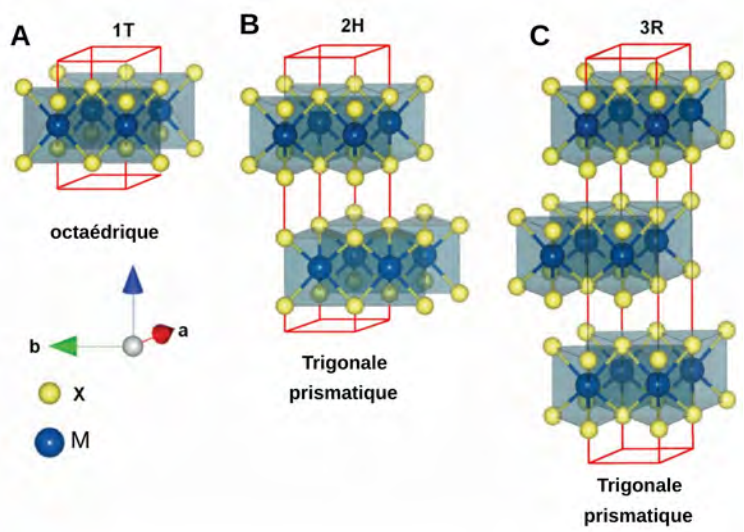

FIGURE 1.1 – Structures cristallographiques des différents polytypes de dichalcogénures de métaux de transitions A) 1T) symétrie tétragonale, une monocouche par motif de répétition. B) 2H) symétrie hexagonale, 2 monocouches par motif de répétition. C) 3R) symétrie rhomboédrique, 3 monocouches par motif de répétition. tirée de la référence[9]

Les couches de TMDs que nous avons étudiées sont de polytype 2H. Elles sont arrangées en maille hexagonale et appartiennent au groupe d'espace D_{3h}, ainsi que tous les empilements MX_2 ayant un nombre de couches impaire. Quant aux feuillets ayant un nombre de couches paire, ils appartiennent au groupe d'espace D_{3v}. La figure 1.2 présente la structure d'une couche de TMD avec les distances interatomiques caractéristiques. Dans le cas de $MoSe_2$, une monocouche a une épaisseur sub-nanométrique, entre 0,7 et 0,9 nm [10, 11, 12].

I.1.1 De la molybdénite à la monocouche atomique

La molybdénite, comme la tungsténite, sont des solides lamellaires constitués d'un empilement de feuillets monoatomiques liés entre eux par des liaisons de van der Waals. Ils sont connus pour leurs propriétés de friction mécanique exploitées dans des applications de lubrifiants de synthèse. Ces matériaux sont également utilisés comme catalyseurs dans le domaine pétrolier.

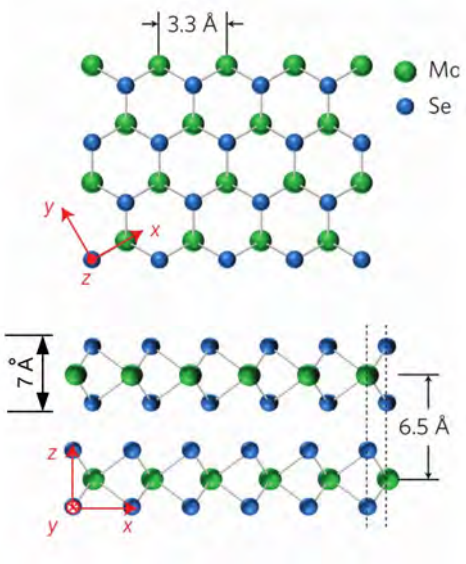

FIGURE 1.2 – Arrangement des atomes d'une couche de TMD dans le plan (xy) (en haut) et dans le plan (x,z) (en bas). Figure tirée de la référence[13]

Les premières couches de TMDs ont été obtenues par exfoliation mécanique. Cette technique consiste à détacher, du matériau massif, des feuillets d'épaisseur variable allant de la mono-couche atomique jusqu'à plusieurs dizaines de monocouches, en utilisant un adhésif[14]. L'avantage de cette technique est sa simplicté, elle présente cependant de fortes limitations en termes de surface des feuillets obtenus (Figure 1.3A).
Récemment, des couches de TMD de large surface et de haute cristallinité ont été obtenues par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais)[15]. Le diséléniure de molybdène, $MoSe_2$, forme dans la plupart du temps des monocouches mais également des multi-couches généralement de forme triangulaire de quelques dizaines de microns de côté qui croissent à partir d'un défaut de surface du substrat, défaut qui agit comme un centre de nucléation de la croissance(Figure 1.3)B.
Dans la figure 1.3B, les zones de contraste optique plus marqué, au centre des feuillets sont des régions plus épaisses constituées d'un empilement de monocouches atomiques à fort coefficient de réflexion.
Comparée à la technique d'exfoliation, la croissance CVD permet d'obtenir des couches de TMD de grandes surfaces compatibles avec les résolutions spatiales en micro-spectrométries confocales (Figure 1.3C) et également avec la prise de contacts électriques pour des mesures de transport par exemple[15, 18]. Il reste cependant beaucoup de progrès à réaliser en termes de contrôle de l'épaisseur des couches déposées, de leur orientation (pour l'instant aléatoire) et du taux de couverture du substrat. Une description plus détaillée du principe de la technique de croissance par CVD sera présentée dans le chapitre 2.

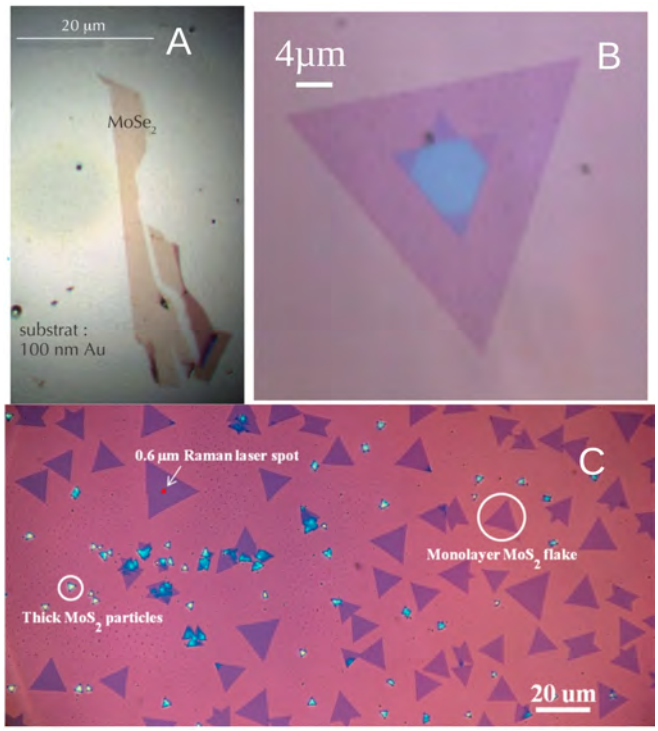

FIGURE 1.3 – Image optique d'une monocouche de $MoSe_2$ obtenue par exfoliation mécanique, tirée de la référence[16]. B) Image optique ($\times 50$) d'un feuillet de $MoSe_2$ obtenu par la technique de dépôt chimique en phase vapeur. C) Image optique en champ clair montrant des feuillets de MoS_2 élaborés par dépôt chimique en phase vapeur, tirée de la référence[17].

I.2 Structure de bandes électroniques

En raison de l'abscence d'un centre d'inversion dans leur structure cristallographique, les matériaux TMDs massifs présentent une bande interdite indirecte allant du maximum de la bande valence, au point Γ, au minimum de la bande de conduction situé à mi-chemin entre les points K et Γ de la zone de Brillouin. L'état électronique au point K est très sensible aux interactions Van der Waals inter-couches. En diminuant le nombre de couches, l'énergie au point Γ diminue et c'est le point K qui devient le maximum de la bande de valence. Pour la bande de conduction, l'énergie de l'état électronique entre les points Γ et K augmente et le minimum de la bande de conduction est maintenant au point K. Pour une monocouche atomique, la disparition des interactions Van der Waals, entraîne la formation d'une bande interdite directe au point K de la zone Brillouin[19].

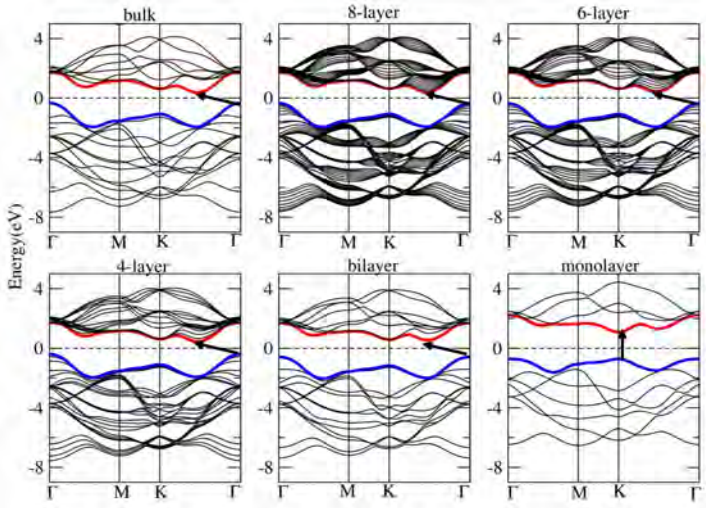

FIGURE 1.4 – Structure de bandes électroniques de $MoSe_2$ en fonction de l'épaisseur de la couche, calculée par DFT. Le maximum de la bande de valence est représenté en bleu, le minimum de la bande de conduction est représenté en rouge. Les flèches indiquent la valeur minimale du gap indirecte ou directe, tirée de la référence[19].

I.3 Propriétés optiques

I.3.1 Absorption optique

Les calculs de la structure de bandes électroniques des TMDs qui tiennent comptent des interactions spin-orbite, révèlent une levée de dégénérescence de l'état électronique, au point K de la bande valence [20]. Cette levée de dégénérescence est l'origine des excitons A et B (Figure 1.5) visibles sur un spectre d'absorption optique (Figure 1.5) sous forme de deux raies d'absorption : une raie de basse énergie correspondant à l'exciton A (autour de 1.5 eV dans $MoSe_2$), et une raie à plus haute énergie correspondant à l'exciton B (autour de 1.8 eV dans $MoSe_2$). Dans le cas de monocouches, l'exciton A est responsable de l'émission radiative la plus intense comme nous le verrons plus loin. Par ailleurs, la structures de bandes des monocouche de TMDs se caractérise par la présence d'une région de l'espace réciproque, dans la direction Γ-M, où la bande de conduction et la bande valence sont parallèles. Cet effet dit de " nesting " est à l'origine de transitions responsables d'une bande d'absorption excitonique notée C (autour de 2.6 eV dans une monocouche de $MoSe_2$)[21].

I.3.2 Photoluminescence

Dans les monocouches de TMDs, le caractère bidimensionnel et le fort confinement quantique des états électroniques exaltent l'interaction coulombienne électron-trou. L'énergie de liaison électron-trou est de l'ordre de la centaine de meV[22, 23] et des excitons se forment de façon stable même à température ambiante. Ainsi, l'émission de la photoluminescence est dominée par les recombinaisons radiatives des états excitoniques. Ceci confère à ces matériaux une émission de photoluminescence remarquablement intense dans le domaine du visible [24].

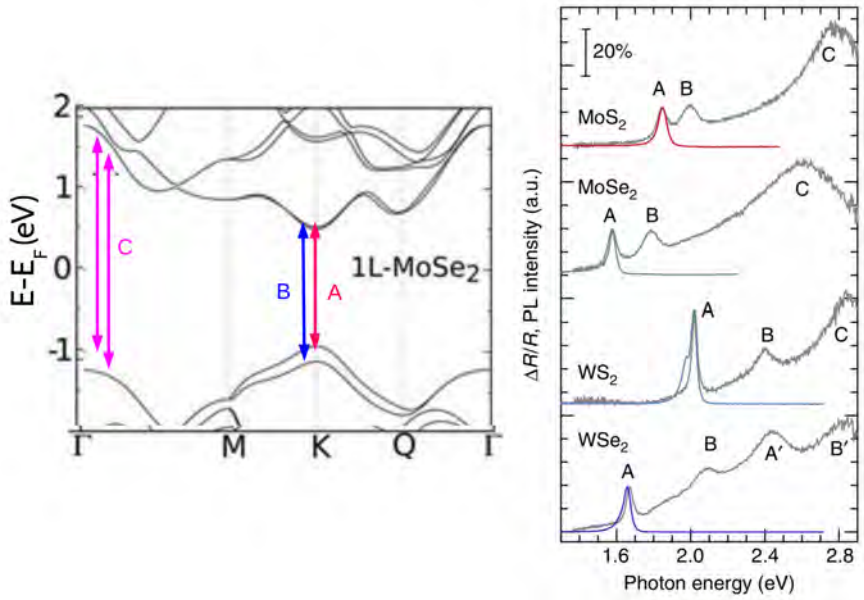

FIGURE 1.5 – A gauche) structure de bandes d'une monocouche de $MoSe_2$ calculée en prenant en compte l'interactions spin-orbite. Les flèches représentent les transitions excitoniques A, B et C de $MoSe_2$, tirée de la référence[20]. A droite) Spectres de réflectance de monocouches de divers TMDs indiquant les énergies des transitions excitoniques A, B et C dans chaque matériau, tirée de la référence[21].

La figure 1.6A montre les spectres de photoluminescence de monocouches de MoS_2, $MoSe_2$, WS_2 et WSe_2. On voit que l'émission de ces quatre matériaux couvre une grande partie du spectre visible ce qui peut être intéressant en termes d'applications, qui exploiteraient cette modularité spectrale, dans le domaine de la photo-détection par exemple. La figure 1.6 montre les spectres de photoluminescence d'une, deux et trois monocouches de $MoSe_2$ obtenues par croissance CVD sur un substrat SiO_2/Si. L'émission est due aux recombinaisons radiatives de l'exciton A autour de 800 nm. On voit clairement l'effondrement de l'intensité d'émission au passage du gap direct à gap indirect en fonction du nombre de couches. Les interactions Van der Waals inter-couches abaissent également l'énergie de la transition qui se décale donc vers le rouge[13, 24]. L'imagerie de l'émission de photoluminescence en micro-spectrométrie confocale permet de distinguer les différentes épaisseurs au sein d'un même feuillet (Figure 1.6C). Les régions les moins émettrices sont les plus épaisses.
A basse température il se forme également de trions, qui sont des excitons chargés ; il s'agit de deux électrons liés au même trou. La figure 1.6D montre des mesures effectuées par Lundt et al[25] qui mettent en évidence l'apparition des trions dans une monocouche de $MoSe_2$ à basse température en créant des porteurs de charge via l'augmentation de l'intensité laser.

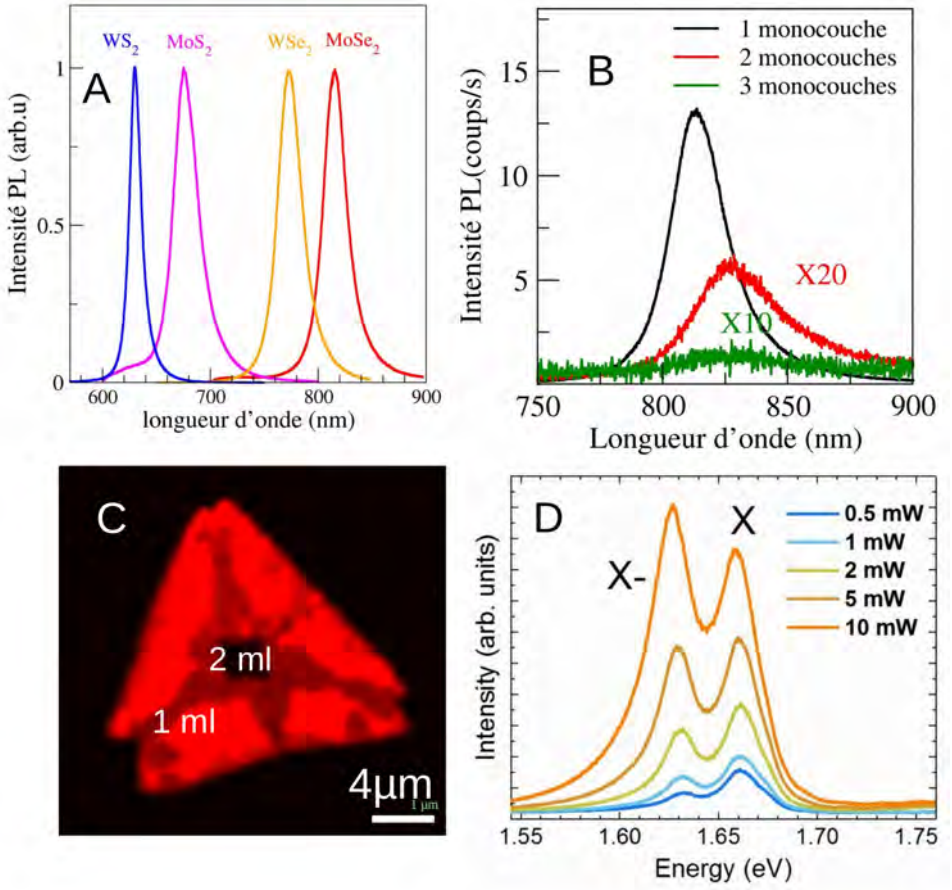

FIGURE 1.6 – A) Spectres de Photoluminescence de WS_2, WSe_2, MoS_2, $MoSe_2$ excités à 532 nm. B) Spectres de photoluminescence de 1, 2 et 3 monocouches de $MoSe_2$. C) carthographie de Photoluminescence d'un feuillet de MoS_2. D) Spectres de la photoluminescence de $MoSe_2$ à 5K en fonction de l'intensité laser. Ces derniers sont tirés de la référence[25].

I.3.3 Modes de vibrations et diffusion Raman

La figure 1.7A montre les courbes de dispersion de phonons calculées pour une monocouche de $MoSe_2$ et le spectre Raman mesuré d'une mono-couche de $MoSe_2/SiO_2$. Le groupe d'espace D_{3h} d'une monocouche atomique de TMD se caractérise par 6 modes optiques au centre de la zone de Brillouin : $\Gamma = 2E' + A'_1 + 2E'' + A''_2$.
Le mode A''_2 est un mode actif en infrarouge. Le mode E'' est absent du spectre Raman d'une monocouche de TMD car il est interdit en rétrodiffusion . Il est cependant permis pour des feuillets multi-couches[26].
Les deux modes optiques actifs en Raman, caractéristiques des feuillets de TMDs, sont les modes A'_1 et E' qui (correspondent à A_{1g} et E_{2g} pour un nombre pair de mono-couches). A'_1 et E' sont observés, respectivement, à 240 cm^{-1} et 285 cm^{-1} dans $MoSe_2$[27, 28, 10]. A'_1 correspond aux déplacements des atomes chalcogènes perpendiculairement au plan de la couche et en opposition de phase (Figure 1.7B).

Dans le mode E' les atomes de chalcogène se déplacent dans la même direction, parallèlement au plan de la couche et en opposition de phase avec l'atome métallique. Les fréquences des modes A_1' et E' sont sensibles aux interactions Van der Waals intercouches. Le signal Raman de ces modes est donc utilisé pour déterminer le nombre de couches d'un feuillet de TMDs.

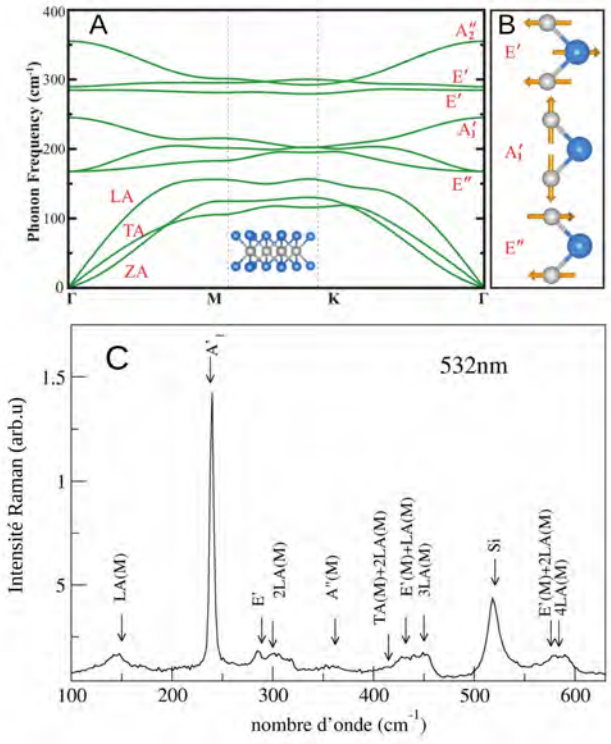

FIGURE 1.7 – A) Courbes de dispersion des phonons d'une monocouche de $MoSe_2$ calculées par DFT. B) Déplacements atomiques dans les modes actifs en Raman E', A_1' et E'' ; figures tirées de la reférence[29] C) Spectre Raman d'une monocouche de $MoSe_2$ excitée à 532 nm.

Les critères les plus utilisés pour l'identification du nombre de couches sont : i) Le décalage Raman entre les deux modes optiques A_1'/A_{1g} et E'/E_{2g} [26, 27, 30]. L'interaction entre deux atomes de chalcogène, appartenant à des couches voisines, joue le rôle d'une force de rappel pour le déplacement de ces atomes perpendiculairement au plan des couches[30], ce qui entraîne le décalage du mode A_{1g}, vers les hautes fréquences. La fréquence du mode E_{2g} se décale vers les basses fréquences, à cause d'un effet d'écrantage électrique qui abaisse l'interaction colombienne entre métal et chalcogènes (Figure 1.8). ii) Très sensible aux interactions inter-couches, le mode A_1' ou A_{1g}, se divise en deux composantes pour deux monocouches, et en n composantes pour n monocouches[28].

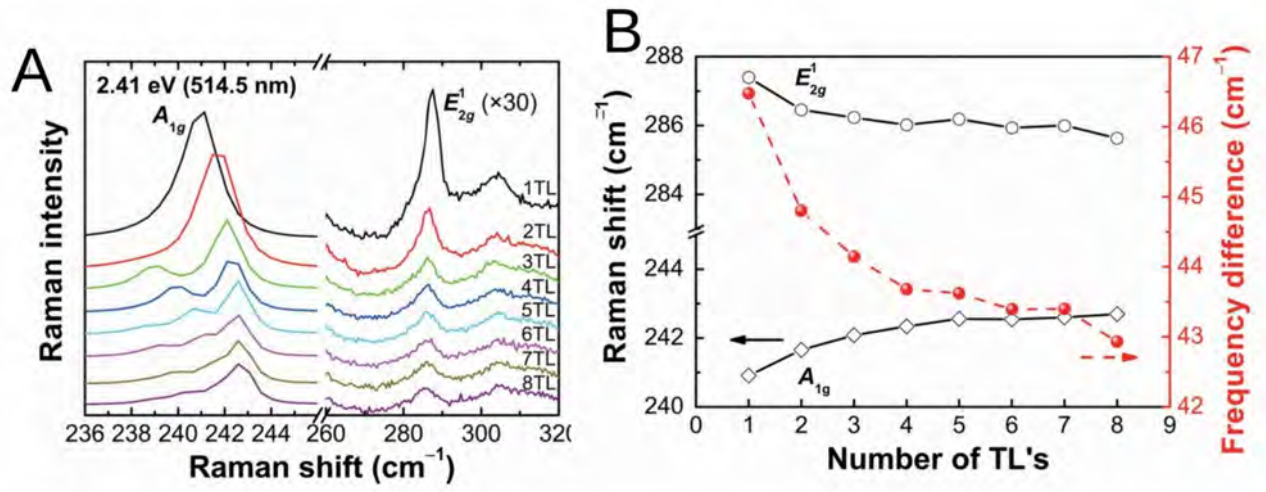

FIGURE 1.8 – A) Spectres Raman de $MoSe_2$ en fonction du nombre de couches dans la gamme spectrale des modes A_{1g} et E_{2g}. B) variation des fréquences des modes A_{1g} et E_{2g}, en fonction du nombre de couches. Données tirées de la référence[27].

II Plasmons de surface, notions de base

II.1 Historique

Durant l'histoire de l'humanité, et dans toutes les civilisations, l'or à l'état massif le symbole de puissance, de noblesse et de richesse. Il était utilisé surtout dans la joaillerie, ainsi que dans la création d'objet de culte, la coloration des verres et des vitraux. L'exemple le plus connu est la coupe de Lycurgus datant du IVe siècle après JC (Figure1.9). On sait aujourd'hui qu' elle est composée de verre contenant des nanoparticules d'or et d'argent, ce qui lui confère la caractéristique particulière d'être rouge quand elle est éclairée en transmission et verte en réflexion. En 1857, Michael Faraday a synthétisé pour la première fois une solution de particules d'or pur. Il explique alors, de manière empirique, comment les particules d'or ou de métaux nobles modifient la couleur des vitraux [31]. Ce n'est qu'en 1908 que G. Mie[32] et P. Lilienfeld[33] élaborent une théorie qui explique la couleur des vitraux en fonction de la taille des particules. De nos jours les particules de métaux nobles sont toujours utilisées pour la coloration de certains verres.

II.2 Propriétés électroniques et optiques de l'or massif

L'or est un élément de la colonne 6 et appartient au groupe 11 du tableau périodique des éléments. Généralement, les éléments de ce groupe (en l'occurrence l'argent et le cuivre) font partie des métaux de transition. Le numéro atomique de l'or est 79 et il possède la configuration électronique : $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ Les électrons 6s forment la bande de conduction du métal occupée jusqu'au niveau de Fermi. La réponse optique du gaz d'électrons libres est déterminée par les excitations électroniques individuelles et collectives.

FIGURE 1.9 – A) Coupe de Lycurgus, à gauche éclairée en réflexion et à droite en transmission.

Les excitations collectives **intrabande** correspondent à des oscillations collectives des électrons, de la bande de conduction, qui s'établissent grâce à l'interaction coulombienne. Ces oscillations sont des fluctuations de la densité du plasma d'électrons dont le quantum d'excitation est appelé plasmon. Les excitations individuelles **interbandes** correspondent à des transitions d'un électron d'un état de valence vers un état de conduction inoccupé. La fonction diélectrique est la somme d'une contribution intrabande et d'une contribution interbandes.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{intra} + \varepsilon^{inter} \tag{1.1}$$

où ω est la pulsation.
Dans le modèle de Drude, les électrons sont traités comme des particules classiques qui répondent de façon collective à une excitation électro-magnétique. Il permet donc de décrire la polarisation induite par cette excitation et d'en déduire la réponse diélectrique intrabande du plasma d'électrons :

$$\varepsilon^{intra} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \tag{1.2}$$

où ω_p est la fréquence plasma $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}$, où n est la densité des électrons, e est la charge élémentaire, m est la masse d'un électron, et ε_0 est la constante diélectrique du vide. γ est un facteur d'amortissement phénoménologique. Il rend compte de l'ensemble des interactions (électron-impuretés, électron-phonons...etc) qui limitent la cohérence temporelle de l'oscillation collective.

La contribution des transitions électroniques inter-bandes à la réponse diélectrique est déterminée par la structure de bande électronique du métal[34]. Quand elle se superpose spectralement à la réponse intrabande, elle est responsable d'un

amortissement additionnel de la réponse collective. C'est le cas dans certains métaux comme le cuivre, le palladium, le ruthénium, le titane, le chrome qui pour cette raison ne sont pas de "bons métaux plasmoniques". La contribution interbande sera présentée et discutée dans le chapitre 5 du manuscrit. La figure1.10 montre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'Au.

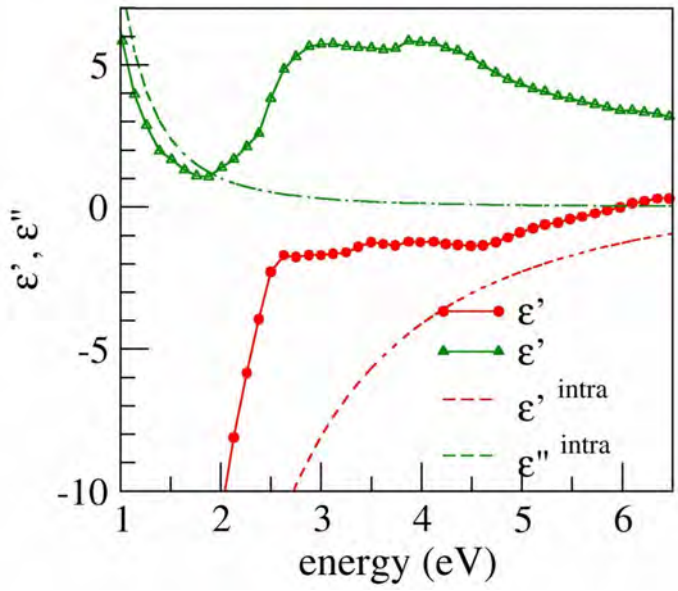

FIGURE 1.10 – Parties réelle (rouge) et imaginaire (vert) de la fonction diélectrique de l'or en fonction de l'énergie d'après les mesures de Johnson et Christy[35].

II.3 Plasmons de surface localisés

Dans une nanoparticule métallique deux effets importants apparaissent : i) les atomes en surface deviennent aussi importants en nombre que ceux qui sont en volume. La physique, et en particulier l'optique, devient de surface ii) le confinement quantique des états électroniques. A la limite des très petites tailles (de l'ordre du nanomètre), la discrétisation extrême de la densité d'états électroniques conduit à une transition métal-isolant et à la disparition des excitations intrabande c'est à dire des plasmons. Pour des tailles de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres le confinement des électrons induit un amortissement de la réponse collective plasmonique. Il peut être vu classiquement comme le résultat des collisions électron-surface, responsables de pertes de cohérence de phase des états électroniques et donc d'un amortissement de leur réponse collective. Le modèle de Drude, présenté ci-dessus, peut être modifié pour tenir compte de cet effet. Au terme d'amortissement de l'équation 1.2, s'ajoute alors une contribution de surface $\gamma_{surf} = Av_f/R$ où v_f est la vitesse de Fermi, R est le rayon de la particule et A est un facteur déduit du traitement quantique et qui est proche de l'unité. Dans les systèmes plasmoniques que nous avons étudiés, les volumes des objets sont importants et leur taille équivalente (à celle d'une sphère de même volume) est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

A cette échelle, les effets du confinement quantique sont négligeables.
La réponse d'une nanoparticule à l'excitation par une onde électro-magnétique est déterminée par les équations de Maxwell. Dans le cas d'une particule sphérique, de taille bien inférieure à la longueur d'onde optique, la propagation de l'onde peut être négligée. Cette approximation, dite "sans retard", permet de se ramener à la résolution de l'équation de Laplace pour le potentiel électrique. Les solutions de cette équation, combinées avec les conditions de continuité du champ (potentiel et déplacement électrique dans ce cas), permettent d'exprimer la polarisation induite ainsi que le champ diffusé par la particule. En particulier, on montre[36] qu'il existe une résonance optique à une fréquence ω_{ps} tel que :

$$\varepsilon'(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m = 0 \tag{1.3}$$

où ε' est la partie réelle de la fonction diélectique de la particule métallique et ε_m est la constante diélectrique du milieu environnent la particule.
Dans le cas où la contribution interbandes à la réponse diélectrique est négligeable, on peut ne retenir que la contribution intrabande décrite par le modèle de Drude (équation1.2). En remplaçant cette dernière dans l'équation1.3, on obtient la fréquence plasmon de surface :

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_{pv}}{\sqrt{\varepsilon'(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m}}$$

Comme nous le verrons dans le chapitre 2, le champ électro-magnétique associé à cette résonance est très intense au voisinage de la surface de la nanoparticule métallique.

III Systèmes hybrides TMDs/ nano-résonateurs plasmoniques : état de l'art

L'hybridation de monocouches de TMDs avec des nanostructures plasmoniques permet d'exalter leurs propriétés électroniques et optiques en contrôlant l'interaction lumière-matière à l'échelle nanométrique. Le but est à la fois fondamental (confinement quantique combiné à localisation du champ proche optique) et appliqué dans la mesure où ces systèmes peuvent conduire à de nouveaux dispositifs fonctionnels. Nous passons en revue ici les principaux travaux publiés qui ont traité des propriétés d'émission de photoluminescence et de diffusion Raman des systèmes hybrides TMD/nanostructures plasmoniques et de leurs applications en photo-catalyse et opto-électronique, en particulier.

III.1 Photoluminescence des TMD hybrides : entre exaltation et extinction

Le fort champ électromagnétique créé par des nanostrucures plasmoniques au voisinage de matériaux 2D exalte grandement l'absorption optique et donc le nombre de porteurs photo-générés dans la couche de TMD. Ces porteurs relaxent leur énergie via deux canaux principaux : i) la recombinaison radiative électron-trou et/ou excitonique par émission de photons. ii) la recombinaison non radiative gouvernée par le transfert de charges du semi-conducteur vers le métal. Une compétition entre ces deux processus de relaxation peut avoir lieu à l'interface TMD/métal.
Dans le cas où le transfert de charges est dominant on observe une diminution de l'émission de la photoluminescence voir même son extinction ("quenching"). Ce phénomène, que nous avons étudié dans le système $MoSe_2$/Au, fait l'objet du chapitre 5 du manuscrit. Les travaux menés sur des systèmes hybrides constitués de nanoparticules déposées sur des couches de TMDs montrent que le transfert de charges est généralement favorisé[37, 38, 39].
Kang et al[37] ont observé un élargissement du spectre de la photoluminescence, une diminution de son intensité et un décalage de sa longueur d'onde d'émission suite au dépôt de nanoparticules d'Au colloïdales en solution sur une couche de MoS_2. Ils ont démontré que ces changements sont dus au transfert des électrons chauds des nanoparticules vers la couche de MoS_2 entraînant un changement de ses propriétés électroniques et une transition de phase de sa structure cristallographique.
Bhanu et al[39] ont déposé des nanoparticules d'Au sur une couche de MoS_2 par évaporation thermique, et ont observé une disparition totale de la photoluminescence de MoS_2 (Figure 1.11A). Ils ont interprété cette extinction en termes de transfert des électrons du semi-conducteur vers le métal à travers la jonction Schottky formée par l'interface MoS_2/Au : les électrons quittent le semi-conducteur vers le métal, pour établir l'alignement du niveau de Fermi (Figure 1.11), ce qui empêche leur recombinaison radiative avec les trous restés dans la bande de valence du semiconducteur.
D'autres études ont montré que la séparation des nanoparticules métalliques de la couche de TMD par un matériau diélectrique intermédiaire bloque le processus de transfert de charges et entraîne une exaltation de la photoluminescence[40, 41].
Sobhani et al[40] ont montré que le dépôt de nanoparticules de silice/Au/PVP sur une couche de MoS_2 exalte l'émission de photoluminescence d'un facteur 2, comme le montre la figure 1.11C. Le caractère isolant du PVP bloque le transfert de charges entre la couche de MoS_2 et l'or. La couronne métallique est responsable de l'effet d'exaltation plasmonique.
Akselrod et al[41] ont rapporté une exaltation d'un facteur 2000 de l'émission de photoluminescence d'une couche de MoS_2 prise en sandwich entre des nanocubes d'Ag/PVP et un film de HfO_2 (oxyde d'hafnium)/Au (Figure 1.11D). Cette exaltation remarquable a été expliquée par la suppression du transfert de charges entre la couche de MoS_2 et les nanocubes d'argent grâce à la couche de PVP d'une part, et le fort couplage entre la couche de TMD et la cavité plasmonique formée par les nanocubes d'Ag et le film d'Au,d'autre part.

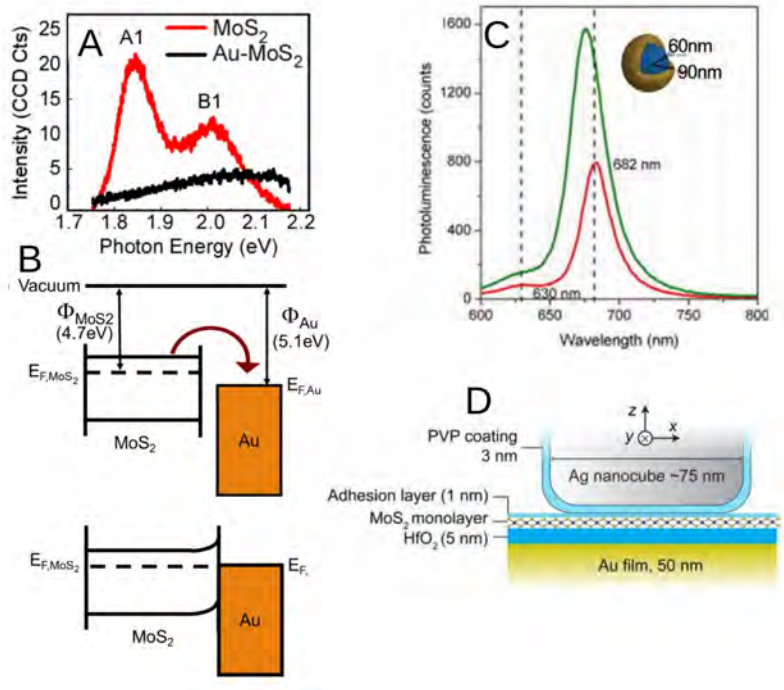

FIGURE 1.11 – A) Spectres de photoluminescence de 2 monocouches de MoS_2 (rouge) et de MoS_2 couvert d'un dépôt de 2 nm d'or (noir)[39]. B) schéma illustrant le mécanisme de transfert de charges de MoS_2 vers l' Au avec diagramme des énergies avant et après alignement des niveaux de Fermi[39]. C) Spectres de Photoluminescence de MoS_2 sans (rouge) et avec (vert) dépôt de nanoparticules core-shell SiO_2/Au/PVP. Dans ces dernières le coeur est en silice et la coquille est en or, la particule est stabilisée par les ligands PVP (polyvignyle pyrolidone) présents à la surface[40]. D) Schéma d'une couche de MoS_2 prise en sandwich entre un film HfO_2 /Au et un nanocube d'argent[41].

Najmaei et al[42] ont mis en évidence une exaltation de l'émission de photoluminescence d'une couche de MoS_2 transférée sur des nanoantennes d'Au. Cette exaltation est accompagnée d'un élargissement spectral et d'un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission . Ce dernier est dû à un l'échauffement local provoqué par l'exaltation de l'absorption optique par les nanoantennes d'Au. Il a été utilisé comme sonde de l'effet d'hyperthermie et a permis de mesurer la température locale (Figure1.12A).
La manipulation de l'architecture des nanostructures , notamment par la taille et la périodicité des nano-objets, permet de moduler le couplage entre résonances plasmonique et excitonique et donc les propriétés d'émission et d'absorption de système hybrides à base de couches de TMD[43, 44, 45].
Butun et al [43] ont montré une augmentation de l'émission de photoluminescence d'une couche de MoS_2 à la surface de laquelle ont été déposés, par lithographie électronique, des nano-disques d'Au de différents diamètres. Un maximum d'émission est obtenu pour des tailles de disques permettant d'accorder la résonance plasmonique à l'émission excitonique (Figure 1.12B).

En outre, l'interaction entre nano-résonateurs plasmoniques entraîne une localisation du champ électrique dans l'espace qui les sépare.
Palacios et al[45] ont montré que cette localisation est responsable d'une importante exaltation de l'émission de photoluminescence d'une couche de MoS_2 couplée à des dimères de disques et dépend fortement de la distance qui sépare les nano-particules.
Les formes de type " bowties " se sont avérées très efficaces pour l'exaltation de la photoluminescence des couches de TMDs[45], car elles combinent interaction entre nano-objets métalliques et effet de pointe qui tous deux focalisent l'énergie électromagnétique dans un tout petit volume de l'espace inter-particules.
Lee et al[44] ont ainsi obtenu une exaltation d'un facteur 40 de l'émission d'une couche de MoS_2 avec des nano-bowties d'argent (Figure 1.12C).

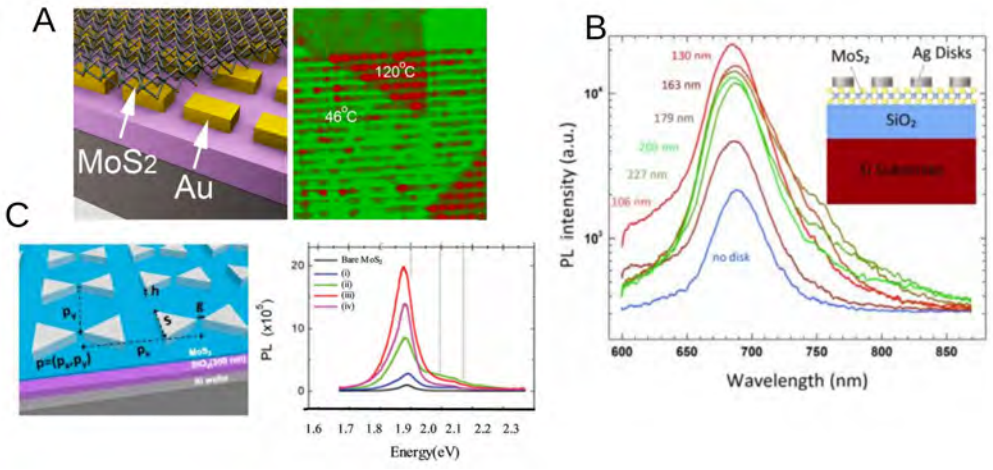

FIGURE 1.12 – A) A gauche : Schéma d'un système hybride MoS_2/nano-antennes d'Au, à droite : Cartographie de la température de ce système déduite de l'analyse des spectres d'émission de photoluminescence[42]. B) Spectres de photoluminescence d'une couche de MoS_2 recouverte de nanodisques d'argent, de différents diamètres de disques. L'insert montre un schéma du système étudié [43]. C) A gauche : schéma d'un système hybride de nanobowties d'argent déposées sur une couche de MoS_2. A droite : comparaison entre les spectres de photoluminescence d'une couche de MoS_2 non couverte, et couverte de "bowties" avec différentes séparations inter-bowtie[44].

III.2 Raman Exaltée à la Surface (SERS)

Grâce à son caractère bidimensionnel et métallique, le graphène s'est avéré un excellent substrat pour l'exaltation de la diffusion Raman ce qui a donné lieu à une intense recherche dédiée : Graphene Enhanced Raman Spectroscopy (GERS). Cet engouement a aussi incité les chercheurs à exploiter d'autres matériaux bidimensionnels, ayant une structure lamellaire similaire au graphène, tel que le h-BN et la famille des TMDs[46, 47, 48, 49]. Cependant, l'effet SERS (Surface Enhanced

Raman Scattering) obtenu avec ces matériaux, est altéré par les interactions chimiques à l'interface (analite/substrat) et par le phénomène de transfert de charges. L'exaltation du signal Raman n'est pas aussi importante que celle obtenue avec des substrats plasmoniques de nano-particules d'or et d'argent[46]. Récemment, les recherches se sont orientées vers l'hybridation de couches à structure lamellaire et de nano-structures métalliques, afin de tirer profit à la fois du caractère bidimensionnel de ces matériaux et de l'exaltation importante du champ proche optique engendrée par les plasmons de surface.

Deux voix principales d'exploitation de l'effet SERS dans ces systèmes hybrides sont apparues : i) Leur utilisation comme substrats SERS pour la détection de molécules. ii) l'utilisation de l'effet SERS pour sonder les propriétés de la couche de TMD elle même ou son interaction avec des nanoparticules déposées.

III.2.1 Les TMDs hybrides, des substrats SERS performants

Récemment, des études se sont orientées vers l'hybridation des matériaux 2D avec des matériaux plasmoniques, afin de tirer profit à la fois de la surface plate de ces matériaux lamellaire, et de l'exaltation importante du champ proche optique engendré par les plasmons de Surface liés aux nanostructures métalliques[50, 51, 52, 53, 54]
Li et al[51] ont utilisé des nanoparticules d'Au uniformément distribuées sur une couche de MoS_2 pour étudier l'effet SERS de ce système hybride. Ils ont observé une exaltation du signal Raman SERS de *laRhodamine* 6*G* *R*6*GB* et de *Cristal violet* (*CV*) par rapport au signal obtenu avec un substrat de MoS_2 de SiO_2. Des raies Raman bien distinctes et sans fond de fluorescence de la molécules analysée ont été obtenues grâce à l'exaltation électromagnétique apportée par les nanoparticules métalliques, et à l'effet de transfert de charges entre le MoS_2 et les molécules adsorbées. Ils ont rapporté des limites de détection de 10^{-10} M de *R*6*GB* et de *CV*.
Yu et al [52] ont synthétisé des nano-composites poreux de nanoparticules d'Au et MoS_2 et ont obtenu une exaltation SERS 6 fois plus importante que celle d'une couche bidimensionnelle de MoS_2 décorée par des nanoparticules d'Au.

III.2.2 L'effet SERS, sonde des propriétés des systèmes hybrides TMD/ plasmoniques

L'exaltation de la diffusion Raman des modes vibrationnels de couches de TMD par des nanoparticules métalliques a été utilisée pour sonder les propriétés de la couche elle même.
Zhang et al[55] et Sun et al[56] ont utilisé l'effet SERS induit par des nanoparticules d'argent pour mesurer la contrainte exercée par les nanoparticules sur la couche de TMD. Ils ont rapporté une levée de dégénérescence des modes optiques A_{1g} et E_{2g} de MoS_2 ont tiré profit de l'amplification du signal Raman pour calibrer cet effet et l'utiliser comme sonde de la contrainte locale.
Sun et al[56] ont étudié le diagramme de distribution de la contrainte dans une couche de MoS_2 couverte d'un dépôt de nanoparticules d'Ag. Ils ont démontré que la contrainte est maximale à la couche de TMD, y compris à la frontière nanoparti-

cule/couche, là où le champ électrique local est le plus intense (Figure1.13).
Zhang et al[57] ont utilisé des nanoparticules d'argent pour amplifier le signal Raman de WS_2, mesuré en fonction de la température, afin d'extraire le coefficient d'expansion thermique de la couche.

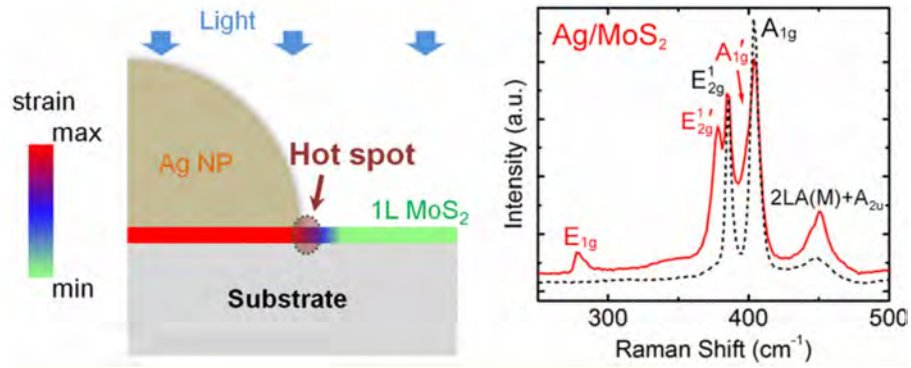

FIGURE 1.13 – A droite : distribution de la contrainte dans une couche de MoS_2 couverte d'une nanoparticule d'argent hémisphérique. A gauche : spectres Raman de MoS_2 avant (trait discontinu noir) et après (rouge) le dépôt des nanoparticules d'argent. D'après la référence[56]

.

III.3 TMD hybrides, quelques applications

L'hybridation d'une couche de TMD avec des nanoparticules d'or entraîne son dopage et le décalage de son niveau de Fermi vers la bande de valence, ce qui favorise le transport électronique[58]. En outre, l'exaltation de l'absorption optique dans ces systèmes, engendrée par les plasmons de surface, amplifie la photo-génération des paires electon-trou dans la couche semi-conductrice et donc sa photo-réponse électrique[40, 59, 58, 60].
Shobani et al[40] et Miao et al[59] ont mis en évidence une amplification d'un facteur 3 fois du photo-courant d'une couche de MoS_2 associée à des nanoparticules sphériques et des nanoantennes d'Au. L'utilisation de nanostructures hybrides TMD/résonateurs plasmoniques ouvre la voie à l'ingénierie du photo-courant à l'échelle nanométrique et à la conception de dispositifs opto-électroniques tels que les cellules solaires, les diodes électro-luminescentes et les photodétecteurs ultrasensibles [61].
Grâce à leur caractère bidimensionnel et à leur large surface d'interaction, les TMDs, et en particulier les systèmes hybrides TMD/résonateurs plasmoniques, sont des matériaux prometteurs pour les applications en photocatalyse [62, 63].
En effet, l'exaltation du champ électrique, au voisinage des nanoparticules métalliques, peut entraîner un transfert des électrons photo-générés, qui ont une énergie suffisante pour dépasser la barrière Schottky (Figure1.14B), du métal vers le semi-conducteur. Ce phénomène, dit de "transfert des électrons chauds"[64, 38, 37], charge négativement la couche de TMD ce qui favorise les réactions chimiques à

sa surface. Les trous, restés dans le métal, peuvent être utilisés dans des réactions d'oxydation[64].
Yin et al[62], ont conçu une cellule photo-électro-chimique, basée sur une couche hybride MoS_2/nanoparticules d'Au, pour la production d'hydrogène à partir de la photocatalyse de l'eau. Le principe de la cellule est décrit dans la Figure 1.14C : après excitation, les électrons photo-générés dans MoS_2 passent vers une électrode à travers un substrat de FTO (fluorine doped tin oxide) et réduisent les H^+ dans l'eau en H_2, alors que les trous qui sont restés à la surface de MoS_2 oxydent les anions OH^- pour produire le dioxygène O_2. Les nanoparticules d'Au facilitent ce processus en exaltant l'absorption, c'est à dire la photo-génération des paires électrons-trous. Elles augmentent également la durée de vie de ces paires en séparant électrons et trous grâce à la jonction Schottky formée à l'interface MoS_2/Au. Elles peuvent aussi participer à la réaction de réduction en cédant des électrons chauds à la couche de MoS_2.

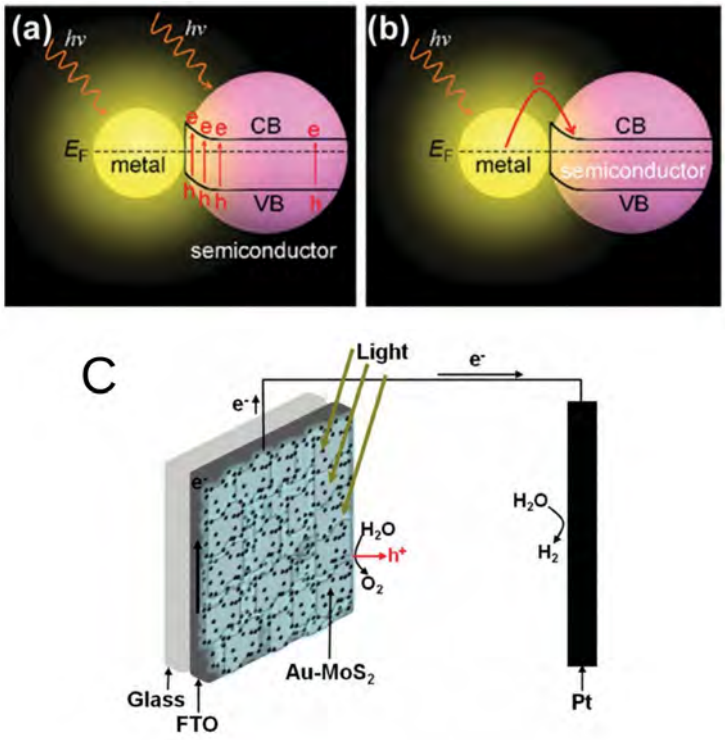

FIGURE 1.14 – a) Illustration du phénomène d'exaltation de l'absorption optique et de génération des paires électron-trou au voisinage de l'interface MoS_2/Au[64] B) Transfert délectrons chauds du métal vers le semiconducteur. C) Schéma de la cellule photo-électro-chimique basée sur une couche hybride MoS_2/ nanoparticules et proposée par Yin et al[62].

Références

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).

[2] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig, and B. PlaÃğais, *Reflets de la physique* , 4 (2011).

[3] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).

[4] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science (New York, N.Y.)* **321**, 385 (2008).

[5] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau, *Applied Physics Letters* **92**, 151911 (2008).

[6] H. Zhang, *ACS Nano* **9**, 9451 (2015).

[7] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, *Nature Nanotechnology* **7**, 699 (2012).

[8] B. L. Li, J. Wang, H. L. Zou, S. Garaj, C. T. Lim, J. Xie, N. B. Li, and D. T. Leong, *Advanced Functional Materials* (2016).

[9] A. Kuc and T. Heine, *Chemical Society Reviews* **44**, 2603 (2015).

[10] J. C. Shaw, H. Zhou, Y. Chen, N. O. Weiss, Y. Liu, Y. Huang, and X. Duan, *Nano Research* **7**, 511 (2015).

[11] X. Wang, Y. Gong, G. Shi, W. L. Chow, K. Keyshar, G. Ye, R. Vajtai, J. Lou, Z. Liu, E. Ringe, B. K. Tay, and P. M. Ajayan, *ACS Nano* **8**, 5125 (2014).

[12] H.-L. Liu, C.-C. Shen, S.-H. Su, C.-L. Hsu, M.-Y. Li, and L.-J. Li, *Applied Physics Letters* **105**, 201905 (2014).

[13] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, and Z.-X. Shen, *Nature Nanotechnology* **9**, 111 (2013).

[14] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451 (2005).

[15] Y. Shi, H. Li, and L.-J. Li, *Chemical Society Reviews* **44**, 2744 (2015).

[16] X. Marie, B. Urbaszek, and T. Amand, *Reflets de la physique* , 21 (2016).

[17] C. Gong, C. Huang, J. Miller, L. Cheng, Y. Hao, D. Cobden, J. Kim, R. S. Ruoff, R. M. Wallace, K. Cho, X. Xu, and Y. J. Chabal, *ACS Nano* **7**, 11350 (2013).

[18] J. Xia, X. Huang, L.-Z. Liu, M. Wang, L. Wang, B. Huang, D.-D. Zhu, J.-J. Li, C.-Z. Gu, and X.-M. Meng, *Nanoscale* **6**, 8949 (2014).

[19] R. Roldán, J. A. Silva-Guillén, M. P. LÃşpez-Sancho, F. Guinea, E. Cappelluti, and P. OrdejÃşn, *Annalen der Physik* **526**, 347 (2014).

[20] J. A. Reyes-Retana and F. Cervantes-Sodi, *Scientific Reports* **6**, srep24093 (2016).

[21] D. Kozawa, R. Kumar, A. Carvalho, K. Kumar Amara, W. Zhao,

S. Wang, M. Toh, R. M. Ribeiro, A. H. Castro Neto, K. Matsuda, and G. Eda, **5**, 4543 (2014).

[22] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, and M. F. Crommie, *Nature Materials* **13**, 1091 (2014).

[23] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, and J. Shan, *Nature Materials* **12**, 207 (2012).

[24] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. BÃűttger, X. Zhang, J. BÃűrner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. Zahn, and others, *Optics express* **21**, 4908 (2013).

[25] N. Lundt, E. Cherotchenko, O. Iff, X. Fan, Y. Shen, P. Bigenwald, A. Kavokin, S. HÃűfling, and C. Schneider, *arXiv preprint arXiv :1702.04231* (2017).

[26] X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2757 (2015).

[27] P. Soubelet, A. E. Bruchhausen, A. Fainstein, K. Nogajewski, and C. Faugeras, *Physical Review B* **93** (2016).

[28] K. Kim, J.-U. Lee, D. Nam, and H. Cheong, *ACS Nano* **10**, 8113 (2016).

[29] S. Horzum, H. Sahin, S. Cahangirov, P. Cudazzo, A. Rubio, T. Serin, and F. M. Peeters, *Physical Review B* **87** (2013).

[30] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz, *Physical Review B* **84**, 155413 (2011).

[31] H. Horvath, *Trans. R. Soc* **147**, 145 (1857).

[32] H. Horvath, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **110**, 787 (2009).

[33] P. Lilienfeld, *Applied Optics* **30**, 4696 (1991).

[34] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 164705 (2006).

[35] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Physical Review B* **6**, 4370 (1972).

[36] C. Kittel, P. McEuen, and J. Dion, *Physique de l'état solide : cours et problèmes*, Dunod Physique, Dunod, 2007.

[37] Y. Kang, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Bao, Y. Wang, X. Zhu, N. J. Halas, P. Nordlander, P. M. Ajayan, J. Lou, and Z. Fang, *Advanced Materials* **26**, 6467 (2014).

[38] Z. Li, Y. Xiao, Y. Gong, Z. Wang, Y. Kang, S. Zu, P. M. Ajayan, P. Nordlander, and Z. Fang, *ACS Nano* **9**, 10158 (2015).

[39] U. Bhanu, M. R. Islam, L. Tetard, and S. I. Khondaker, *Scientific Reports* **4** (2014).

[40] A. Sobhani, A. Lauchner, S. Najmaei, C. Ayala-Orozco, F. Wen, J. Lou, and N. J. Halas, *Applied Physics Letters* **104**, 031112 (2014).

[41] G. M. Akselrod, T. Ming, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, Y. Lin, X. Ling, D. R. Smith, J. Kong, and M. H. Mikkelsen, *Nano Letters* **15**, 3578 (2015).

[42] S. Najmaei, A. Mlayah, A. Arbouet, C. Girard, J. LÃŁotin, and J. Lou, *ACS Nano* **8**, 12682 (2014).

[43] S. Butun, S. Tongay, and K. Aydin, *Nano Letters* **15**, 2700 (2015).
[44] B. Lee, J. Park, G. H. Han, H.-S. Ee, C. H. Naylor, W. Liu, A. C. Johnson, and R. Agarwal, *Nano Letters* **15**, 3646 (2015).
[45] E. Palacios, S. Park, S. Butun, L. Lauhon, and K. Aydin, *Applied Physics Letters* **111**, 031101 (2017).
[46] X. Ling, W. Fang, Y.-H. Lee, P. T. Araujo, X. Zhang, J. F. Rodriguez-Nieva, Y. Lin, J. Zhang, J. Kong, and M. S. Dresselhaus, *Nano Letters* **14**, 3033 (2014).
[47] P. K. Kannan, D. J. Late, H. Morgan, and C. S. Rout, *Nanoscale* **7**, 13293 (2015).
[48] C. Muehlethaler, C. R. Considine, V. Menon, W.-C. Lin, Y.-H. Lee, and J. R. Lombardi, *ACS Photonics* **3**, 1164 (2016).
[49] H. Qiu, Z. Li, S. Gao, P. Chen, C. Zhang, S. Jiang, S. Xu, C. Yang, and H. Li, *RSC Adv.* **5**, 83899 (2015).
[50] S. Su, C. Zhang, L. Yuwen, J. Chao, X. Zuo, X. Liu, C. Song, C. Fan, and L. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 18735 (2014-11-12).
[51] Z. Li, S. Jiang, Y. Huo, M. Liu, C. Yang, C. Zhang, X. Liu, Y. Sheng, C. Li, and B. Man, *Optics Express* **24**, 26097 (2016).
[52] X. Yu, T. Shiraki, S. Yang, B. Ding, and N. Nakashima, *RSC Adv.* **5**, 86558 (2015).
[53] S. S. Singha, D. Nandi, and A. Singha, *RSC Adv.* **5**, 24188 (2015).
[54] S. Su, C. Zhang, L. Yuwen, J. Chao, X. Zuo, X. Liu, C. Song, C. Fan, and L. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 18735 (2014).
[55] D. Zhang, Y.-C. Wu, M. Yang, X. Liu, C. O. CoileÃąin, M. Abid, M. Abid, J.-J. Wang, I. Shvets, H. Xu, B. S. Chun, H. Liu, and H.-C. Wu, *Scientific Reports* **6**, 30320 (2016).
[56] Y. Sun, K. Liu, X. Hong, M. Chen, J. Kim, S. Shi, J. Wu, A. Zettl, and F. Wang, *Nano Letters* **14**, 5329 (2014).
[57] D. Zhang, Y.-C. Wu, M. Yang, X. Liu, C. Ã. CoileÃąin, H. Xu, M. Abid, M. Abid, J.-J. Wang, I. V. Shvets, H. Liu, Z. Wang, H. Yin, H. Liu, B. S. Chun, X. Zhang, and H.-C. Wu, **6**, 99053 (2016).
[58] J. Shakya, A. S. Patel, F. Singh, and T. Mohanty, *Applied Physics Letters* **108**, 013103 (2016).
[59] J. Miao, W. Hu, Y. Jing, W. Luo, L. Liao, A. Pan, S. Wu, J. Cheng, X. Chen, and W. Lu, *Small* **11**, 2392 (2015).
[60] J. Li, Q. Ji, S. Chu, Y. Zhang, Y. Li, Q. Gong, K. Liu, and K. Shi, *Scientific Reports* **6**, 23626 (2016).
[61] X. Li, J. Zhu, and B. Wei, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 3145 (2016).
[62] Z. Yin, B. Chen, M. Bosman, X. Cao, J. Chen, B. Zheng, and H. Zhang, *Small* **10**, 3537 (2014).
[63] G. Ji, Y. Yu, Q. Yao, B. Qu, D. Chen, W. Chen, J. Xie, and J. Y. Lee, *NPG Asia Materials* **8**, e247 (2016).
[64] R. Jiang, B. Li, C. Fang, and J. Wang, *Advanced Materials* **26**, 5274 (2014).

Chapitre 2

Techniques et outils

Sommaire

I Techniques de préparation des échantillons 31

I.1 Synthèse des couches de TMD 31

I.2 Elaboration/dépôt de nanoparticules d'Au 33

II Techniques de caractérisation optique 35

II.1 La Photoluminescence 35

II.2 La diffusion Raman 38

II.3 La spectroscopie de la transmission 38

III Outils de simulations 38

III.1 Dipôle Discret Approximation 38

III.2 Normalisation du champ électromagnétique 39

Objectifs

Dans ce chapitre nous exposons les techniques d'élaboration des nanostructures hybrides que nous avons étudiées ainsi que les méthodes de caractérisations optiques que nous avons utilisées. Nous présentons également les outils de simulations numériques que nous avons mis en oeuvre. Dans une première partie nous présentons brièvement le principe de la technique de croissance par dépôt chimique en phase vapeur pour la synthèse des couches de TMDs et le procédé chimique utilisé pour leur transfert sur les substrats plasmoniques. Nous décrivons également les techniques de "nanosphere lithography" et de pulvérisation cathodique utilisées pour l'élaboration des nanodisques et des nanoparticules d'Au, respectivement. La deuxième partie concerne les principes de base des techniques de caractérisation optique utilisées : la photoluminescence, la diffusion Raman et la transmission optique. Une troisième partie sera consacrée à la présentation des outils de simulations numériques, particulièrement la méthode DDA (Dipole Discret Approximation). Nous détaillerons, dans cette partie, la procédure de normalisation du champ électromagnétique que nous avons utilisée pour estimer l'énergie d'interaction plasmon-exciton dans nos systèmes hybrides $MoSe_2/Au$

I Techniques de préparation des échantillons

I.1 Synthèse des couches de TMD

I.1.1 CVD : Dépôt Chimique en Phase Vapeur

La croissance par CVD des couches de TMDs, utilisées dans nos études, à été réalisée dans le groupe du Pr Jun Lou de l'université de Rice, par Weibing Chen et Jiantan Yuan.
Les couches de TMDs sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais pour Chemical Vapor Deposition). Dans un tube en quartz est placé un substrat, généralement de SiO_2/Si, sur un récipient contenant l'oxyde métallique (Figure 2.1), MoO_3, par exemple si on désire obtenir des couches de MoS_2 ou de $MoSe_2$. quelques dizaines de centimètres, est placé un récipient contenant le chalcogène (du soufre ou du sélénium dans notre cas). Le tube est maintenu à 25°C, pendant une vingtaine de minutes le temps d'établir un flux stationnaire du gaz porteur (ici de l'argon) et afin d'évacuer les vapeurs d'eau contenues dans l'air. La température du tube est ensuite portée à 765°C. Le chalcogène s'évapore et forme avec le molybdène un oxyde non stoechiométrique $Mo_xSe_{1-x}O$ (s'il s'agit du sélénium) qui se dépose sur le substrat chauffé. La croissance bidimensionnelle des couches se fait alors à partir de défauts présents à la surface du substrat avec ségrégation de $Mo_xSe_{1-x}O$[2]. L'oxyde de molybdène MoO_3 se retrouvant en bord de couche[3], comme le montre la figure 2.2

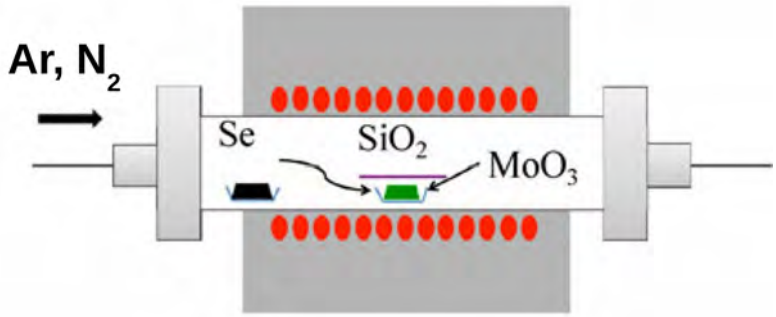

FIGURE 2.1 – schéma illustrant la chambre de dépôt de $MoSe_2$, tirée de la référence [1].

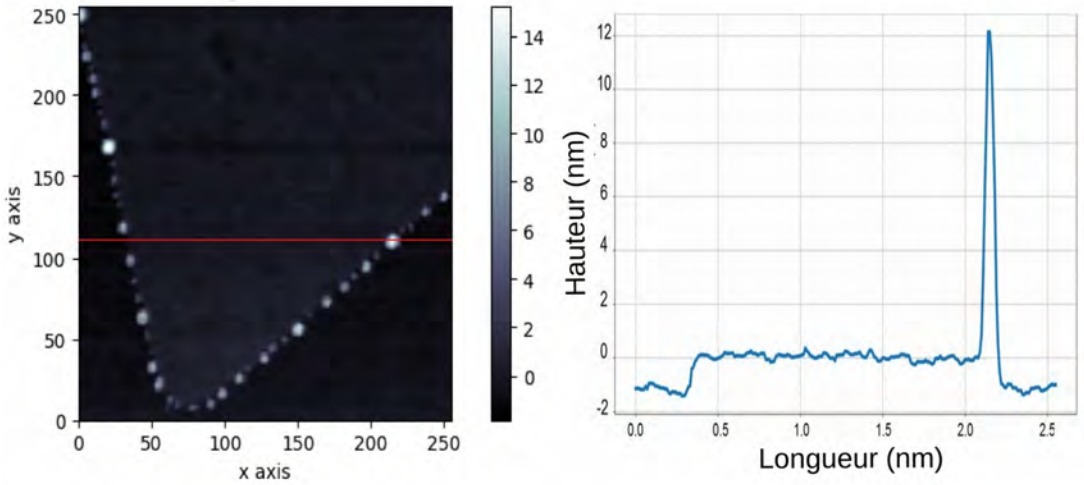

FIGURE 2.2 – A gauche, topographie AFM d'une monocouche de $MoSe_2$, montrant les plots de MoO_3 formés sur les bords des feuillets monoatomiques obtenus par croissance CVD. A droite un profil AFM enregistré le long de la ligne rouge tracée à droite, qui met en évidence l'épaisseur sub-nanométrique de la couche de $MoSe_2$ et souligne la formation des plots de MoO_3 à sa frontière. Mesures réalisées par Sébastien Weber et Anne Rodriguez du groupe NeO du CEMES.

I.1.2 Transfert des couches de TMD

La croissance par CVD des couches de TMDs se fait généralement sur un substrat de SiO_2/Si. La procédure décrite ci-dessous (Figure2.3) permet de transférer ces couches sur des substrats plasmoniques par exemple.
Tout d'abord, il faut repérer, sous microscope optique, les régions à transférer, puis découper le substrat en morceaux de 0.5 x 0.5 cm, typiquement. Ensuite, une couche de $PMMA$ est déposée sur l 'échantillon par spin coating (45 s, 3000 rpm) pour uniformiser la couche de $PMMA$ dont l'épaisseur finale est de quelques micromètres.

L'échantillon est porté à 80°C pendant 5 minutes pour assurer une bonne réticulation du polymère. Les bords de l'échantillon sont dégagés pour faciliter l'attaque chimique de la silice. L'échantillon est ensuite placé dans une solution de KOH et d'eau distillée. Après quelques heures, la silice est entièrement dissoute et la couche de $PMMA/TMD$ se décolle, elle flotte sur la surface de la solution. Elle est recueillie et transférée dans un bain d'eau distillée pour éliminer les résidus de KOH. Le substrat d'intérêt est plongé dans la solution et la couche de $PMMA/TMD$ est déposée sur sa surface. L'échantillon est retiré et chauffé afin d'éliminer les résidus d'eau et de KOH. Finalement, il est lavé à l'acétone afin de dissoudre le $PMMA$ puis séché sous flux d'azote.
J'ai pu m'initier à cette technique de transfert lors de mon séjour en Janvier 2016 à l'université de Rice.

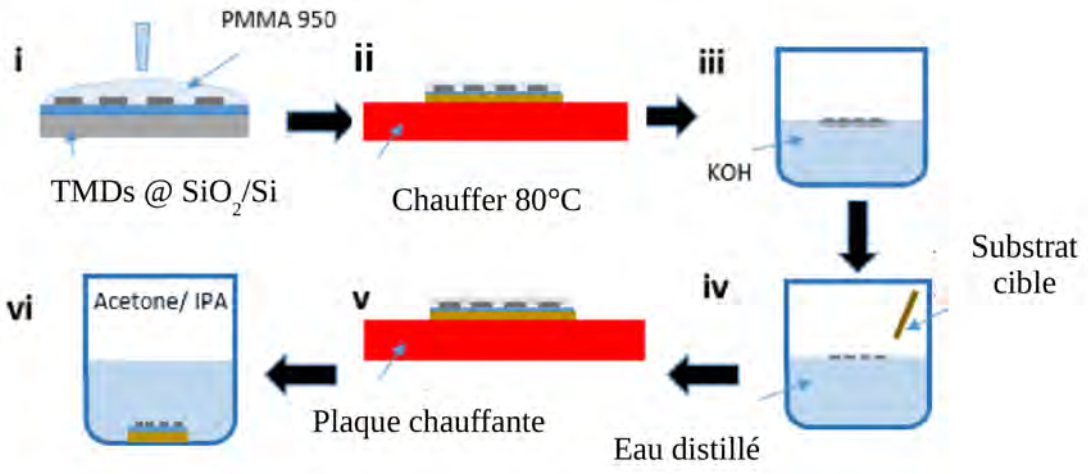

FIGURE 2.3 – schéma illustrant les étapes principales de la procédure de transfert des couches de TMD, tiré de la référence [4].

I.2 Elaboration/dépôt de nanoparticules d'Au

I.2.1 Elaboration de nanodisques d'Au par NSL

L'ensemble des substrats plasmoniques que nous avons utilisés ont été réalisés dans l'équipe du Pr. Vicky Colvin de l'université de Rice par Carolina Avendano et Arash Bohloul.
La technique "NanoSphere lithography", ou NSL, est un processus de fabrication "top-down" qui a été mise en oeuvre à l'université de Rice pour l'élaboration des nanodisques d'Au utilisés dans nos études.
Une solution, contenant des sphères de polystyrène de 250 nm de diamètre, est tout d'abord déposée par "spin coating" sur un substrat de quartz (50 s, 5000 rpm). Lors de l'évaporation du solvant, les sphères s'auto-organisent en un réseau hexagonal compact bien régulier. Pour modifier la taille des nanosphères, la couche est soumise

à un flux d'un mélange d'argon et d'oxygène. La taille des nanosphères peut ainsi être modifiée typiquement de 190 à 130 nm en augmentant le temps d'exposition au flux de 50 s à 75 s. Ensuite, 50 nm de Ni sont évaporés par la technique " d'évaporation par faisceau d'électrons" (e-beam evaporation). Le polystyrène est enlevé par un adhésif, et le résidu est éliminé avec de l'acétone. Enfin, 2 nm de Ti et 16 nm d'Au sont déposés par évaporation et le nickel est éliminé par sonification.

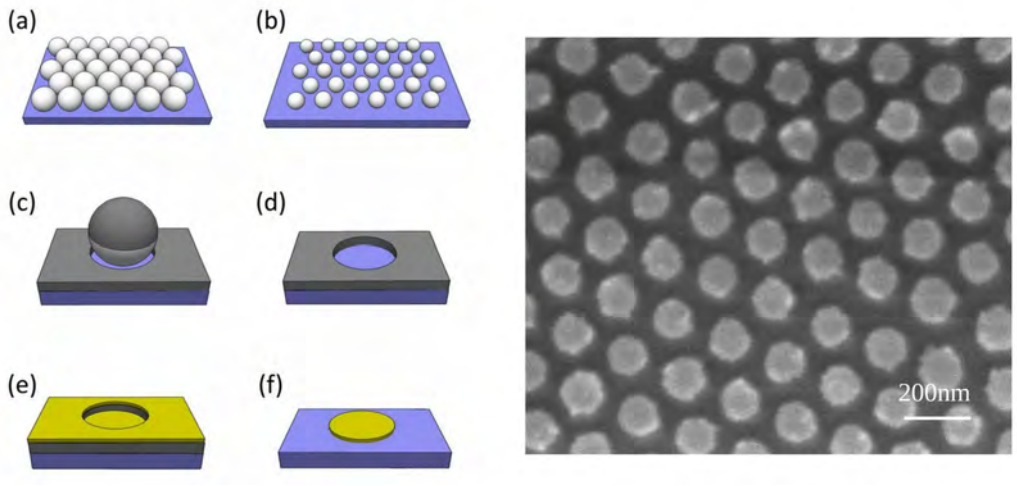

FIGURE 2.4 – A gauche : schéma illustrant les principales étapes de la technique NSL. A droite : image de microscopie électronique à balayage (MEB) (×100000) d'un réseau de nanosdiques d'Au obtenu par cette technique.

I.2.2 pulvérisation cathodique magnétron

Dans le chapitre 4, nous présentons une étude des propriétés optiques de structures hybrides TMD/Au où la couche de TMD sert cette fois-ci de substrat pour le dépôt de nanoparticules d'Au ou de silice. Le dépôt a été réalisé, par pulvérisation cathodique (sputtering en anglais), dans l'équipe SiNanO du CEMES par Dr. Patrick Benzo.
La pulvérisation cathodique est un procédé qui fait partie de la famille des dépôts sous vide dits en phase vapeur. Cette technique consiste à bombarder le matériau à déposer (ou cible) par un gaz ionique (plasma) afin de lui arracher des atomes. Une fois éjectés de la cible, les atomes viennent se condenser sur le substrat (ou la surface à couvrir). Un champ magnétique les concentre autour de ce substrat, d'ou le nom de pulvérisation cathodique magnétron (magnetron sputtering en anglais)(Figure 2.5). Un gaz d'argon est utilisé comme vecteur pour le dépôt d'Au. De l'oxygène est utilisé pour le dépôt de silice.
Le dépôt de SiO_2 est réalisé à température ambiante avec une vitesse de dépôt de 0.25 nm/min. Dans ces conditions, la couche déposée est amorphe. L'or est déposé à 600°C, avec une vitesse 0.16 nm/min. A cette température, l'agglomération d' atomes d'or est favorisée ce qui entraîne la formation d' îlots isolés d'Au (ou des nanoparticules) sur le substrat comme nous le verrons dans le chapitre 5.

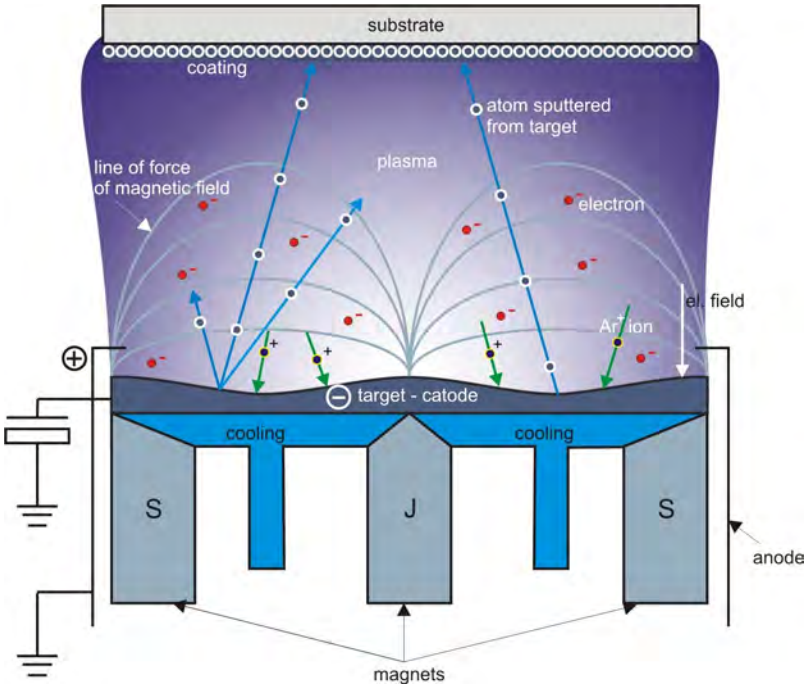

FIGURE 2.5 – Schéma illustrant le principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

II Techniques de caractérisation optique

II.1 La Photoluminescence

La technique de spectroscopie de l'émission de photoluminescence est très utilisée pour la caractérisation des propriétés optiques des semi-conducteurs à gap direct. Elle est généralement non invasive et non destructive. Elle consiste à créer, grâce à une excitation optique, utilisant un faisceau laser, des paires électron-trou dans les bandes de conduction et de valence d'un matériau semi-conducteur par exemple. Ces paires peuvent se recombiner en émettant de la lumière, on parle alors d'émission radiative bande-à-bande. Grâce à l'interaction coulombienne, elles peuvent aussi former des quasi-particules appelées excitons qui, après divers processus de relaxation, se recombinent de façon radiative en émettant un photon. L'intensité, la largeur spectrale et la longueur d'onde de la lumière émise permettent de caractériser les propriétés optiques et électroniques des matériaux et des nano-structures. En plus de l'émission excitonique, à basse température, les TMDs se caractérisent par une émission liés à la formation de trions : ce sont des excitons chargés, il s'agit de deux électrons liés au même trou. La figure 2.6 présente un schéma simplifié du processus d'émission de la photoluminescence d'un exciton et d'un trion. Dans nos expériences nous avons utilisé une longueur d'onde d'excitation de la photoluminescence de 532 nm, bien au dessus en énergie des bandes interdites des couches de TMDs. Nous avons également utilisé un dispositif de micro-spectrométrie confocale permettant de réaliser l'imagerie spatiale de l'émission (Figure 2.7). Le laser d'excitation est

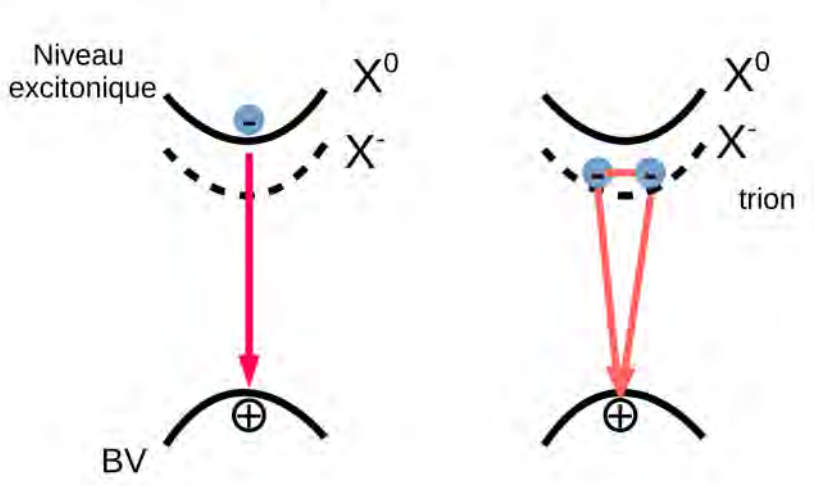

FIGURE 2.6 – Présentation schématique du phénomène de l'émission photoluminescence d'un exciton neutre X^0 et d'un trion X^-. L'émission du trion est à plus basse énergie.

focalisé grâce à des objectifs à forte ouverture numérique (0.9 NA pour l'objectif 100X). La résolution spatiale est de l'ordre 0.6 μm. La lumière émise est recueillie à travers l'objectif du microscope et dispersée avec un réseau comportant 300, 600, 1800 ou 2400 traits/mm suivant la gamme spectrale que l'on désire couvrir.

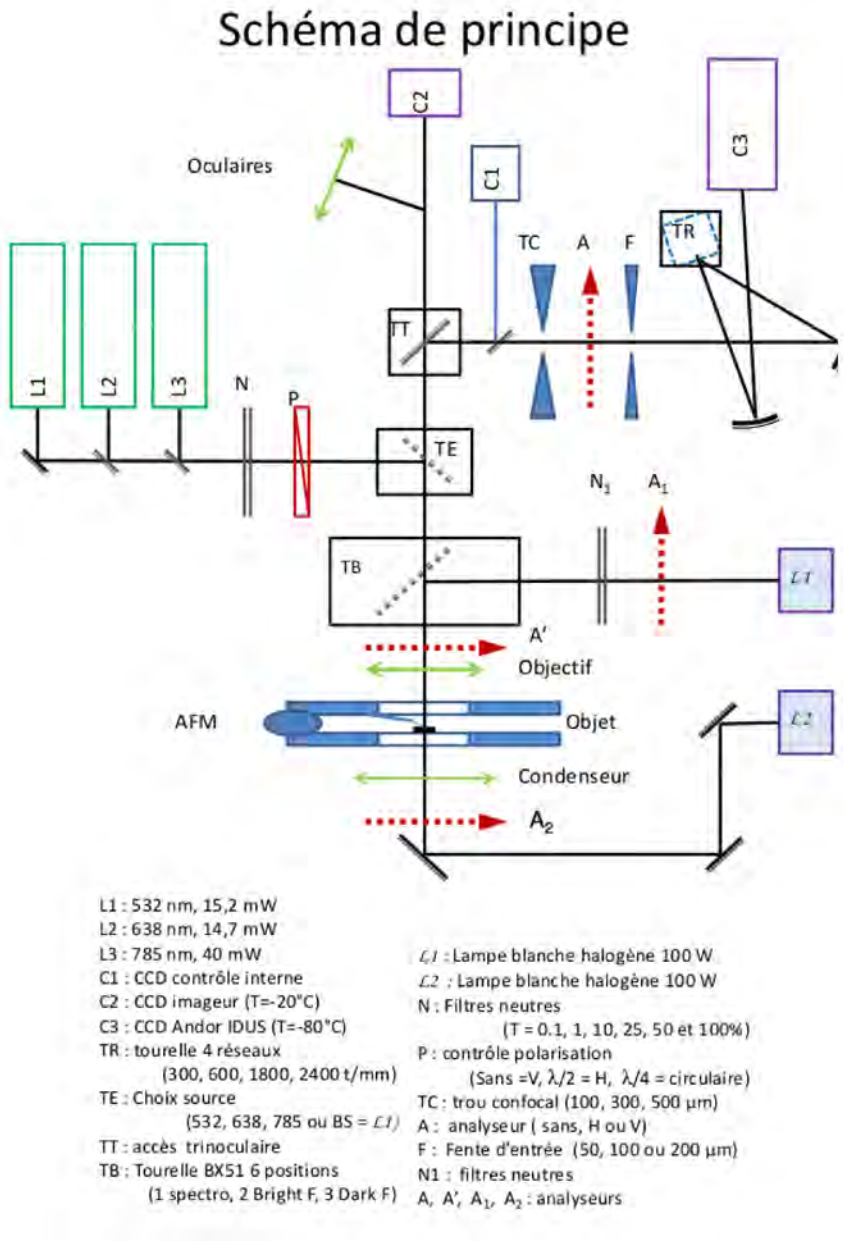

FIGURE 2.7 – Schéma du montage optique du micro-spectrométre confocal XploRA HORIBA Jobin Yvon du service spectroscopie optique du CEMES.

II.2 La diffusion Raman

La spectroscopie Raman permet d'accéder à la dynamique vibrationnelle des couches de TMDs étudiées ici. Comme la photoluminescence elle est non invasive et non destructive, elle est cependant beaucoup moins efficace en termes de nombre de photons émis. De ce fait, elle nécessite des temps de comptage plus long ce qui limite souvent la taille des images spectroscopiques. Nous avons utilisé le dispositif de micro-spectrométrie confocale décrit dans la figure 2.7 pour réaliser nos mesures de spectroscopie et d'imagerie Raman. Nous avons utilisé des excitations optiques hors résonance (532 nm) et en résonance (785 nm) avec des transitions excitonique et/ou plasmonique. Du fait des résonances plasmoniques des nanoparticules d'Au, la section efficace de la diffusion Raman peut s'en trouver grandement exaltée. Ce phénomène, appelé SERS pour Surface Enhanced Raman Scattering en anglais, a suscité de nombreux travaux étant donné les retombées attendues en termes d'applications dans divers domaines notamment celui des capteurs. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, nous comparerons effets SERS et SERS résonant (SERRS pour Surface Enhanced Resonant Raman Scattering). Dans ce dernier, le laser d'excitation est accordé à la fois à la résonance plasmonique et à la transition excitonique.

II.3 La spectroscopie de la transmission

Afin de déterminer les transitions excitonique et plasmonique dans nos nanostructures TMD/Au, nous avons utilisé la spectroscopie de la transmission optique. En effet, le dispositif de la figure 2.7, intègre un système d'éclairage en lumière blanche qui est diaphragmée et focalisée par une lentille de 2 cm de focale. Cette distance de travail permet de faire des mesures en micro-cryostat, celui-ci étant équipé d'une fenêtre optique en face arrière. Vu la distance échantillon-fenêtre optique en face avant (de l'ordre de 0.5 cm), il n'est pas possible d'utiliser l'objectif 100× en collection. C'est pour cette raison que toutes nos mesures de transmission ont été réalisées avec un objectif 50× dont la distance de travail est de l'ordre de 1 cm.

III Outils de simulations

III.1 Dipôle Discret Approximation

Pour simuler les propriétés optiques de nos systèmes hybrides TMD/Au nous avons utilisé le logiciel " open source " DDSCAT (Version 7.3.2) mis à la disposition de la communauté des chercheurs par Piotr Flatau et Bruce Drain de l'université de Princeton [5]. Ce logiciel, initialement dédié à l'interprétation en spectroscopie optique de particules inter-stellaires, a progressivement évolué pour intégrer diverses fonctionnalités et options notamment celle du calcul du champ électro-magnétique local. Il est basé sur la méthode DDA, pour "Discret Dipole Approximation" en anglais, qui utilise une discrétisation de la matière par des dipôles localisés sur

un réseau cubique. Le principe de la méthode DDA est inspiré de la relation de Clausius-Mossotti, qui postule que les propriétés diélectriques d'un solide sont directement liées à la polarisabilité de chaque atome individuel composant ce solide par la relation :

$$\alpha_i = \frac{3d^3}{4\pi}\frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} \tag{2.1}$$

Tel que ε_i est la constante diélectrique à la position r_i. Ce qui suggère que la discrétisation d'une cible en N points polarisables ou "dipôles" peut décrire fidèlement ses propriétés optiques, notamment sa réponse à une excitation électro-magnétique. Dans DDSCAT, l'excitation optique est une onde plane dont la longueur d'onde, la polarisation et la direction de propagation sont fixés en fonction de la situation expérimentale. Le logiciel permet de calculer les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion de cibles périodiques ou isolées, les éléments de matrice de Mueller dans des directions particulières, les champs proches électrique et magnétique ainsi que le vecteur de Poynting.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode DDA pour simuler la section efficace d'extinction optique et le champ proche électrique des nanostructures hybrides TMD/Au.

L'avantage de la méthode est qu'elle permet une liberté totale quant à la forme de la cible. De plus, elle ne nécessite pas d'expression analytique des fonctions diélectriques comme dans d'autres méthodes. Les fonctions diélectriques peuvent être données directement par les mesures d'ellipsométrie par exemple. Par contre, la convergence des calculs est sensiblement ralentie dès qu'il s'agit de décrire des objets de taille équivalente à la longueur d'onde optique. En effet, plus la distance inter-dipoles est petite devant la longueur d'onde optique et plus l'erreur commise sur la détermination des grandeurs physique est faible. Ainsi, nous avons utilisé jusqu'à 9 millions de dipôles pour discrétiser un système modèle composé d'un dimère TMD/Au. Le calcul d'un spectre d'extinction peut prendre dans ce cas plusieurs jours. Pour cette raison, et pour les besoins en mémoire vive, nous avons utilisé le super-calculateur EOS du centre de calcul CALMIP de l'université Paul Sabatier de Toulouse pour effectuer nos simulations numériques.

III.2 Normalisation du champ électromagnétique

Etudier l'interaction plasmon-exciton à l'échelle nanométrique, revient à étudier l'interaction entre le champ électro-magnétique local et le moment dipolaire de la transition excitonique. Pour ce faire, nous avons quantifié le champ électromagnétique, calculé par DDSCAT, en procédant à sa normalisation. Le but étant de déterminer l'amplitude (en V/m) du champ électrique local associé à un ou plusieurs quanta d'excitation.

III.2.1 Cas d'une sphère métallique isolée

Dans un premier temps, la procédure de normalisation est décrite pour le cas simple d'une sphère d'Au de 20 nm de diamètre. La faible taille de la particule

nous permet d'explorer de larges volumes d'intégration, nécessaires aux études de convergence, tout en restant avec des temps de calculs raisonnables et sans dépasser les limites d'allocation de mémoire. La méthode est ensuite appliquée à un modèle plus complexe, se rapprochant au mieux de nos objets d'études.

On note $\mathbf{E}_\mu(R)$ et $\mathbf{B}_\mu(R)$ respectivement, les champs électrique et magnétique macroscopiques d'un mode μ ; et les opérateurs associés sont donnés en second quantification par les opérateurs :

$$\widehat{\mathbf{E}}_\mu(\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_\mu}{2\varepsilon_0 V_\mu}}\mathbf{F}_{\mu,E}(\mathbf{R})\widehat{a}e^{-i\omega t} + hc \tag{2.2}$$

$$\widehat{\mathbf{B}}_\mu(\mathbf{R}) = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{\hbar\omega_\mu}{2\varepsilon_0 V_\mu}}\mathbf{F}_{\mu,B}(\mathbf{R})\widehat{a}e^{-i\omega t} + hc \tag{2.3}$$

où $\widehat{a}$ est l'opérateur annihilation obéissant à la condition de quantification $[\widehat{a}, \widehat{a}^+] = 1$; hc désigne l'opérateur hermitien conjugué ; $\hbar\omega_\mu$ est l'énergie d'un quantum d'excitation du champ électro-magnétique dans le mode μ ; ε_0 est la constante diélectrique du vide et c est la vitesse de la lumière ; $\mathbf{F}_{\mu,E}(\mathbf{R})$ et $\mathbf{F}_{\mu,B}(\mathbf{R})$ sont des champs vectoriels, sans unités, qui correspondent aux exaltations des champs électrique et magnétique simulés numériquement par la méthode DDA.

$\mathbf{F}_{\mu,E}(\mathbf{R}) = \dfrac{\mathbf{E}_\mu(\mathbf{R})}{E_0}$ et $\mathbf{F}_{\mu,B}(\mathbf{R}) = \dfrac{\mathbf{B}_\mu(\mathbf{R})}{B_0}$ où E_0 et B_0 sont les champ électriques et magnétiques incidents liés par $\dfrac{E_0}{B_0} = c$.

A ce stade il faut signaler que la méthode DDA retourne le champ macroscopique total, somme du champ incident excitateur et du champ diffusé. Puisque nous considérons que le mode μ du champ est peuplé par un moment dipolaire de transition, il n'y a pas lieu d'inclure le champ incident dans les expressions des équations 2.2 et 2.3. Nous avons donc modifié quelques sous-routines de DDA pour ne retenir que le champ diffusé. La polarisation du photon (éventuellement émis par la transition dipolaire) est fixée par la direction de l'onde en champ lointain.
En sommant les contributions électrique et magnétique, la densité d'énergie électromagnétique s'écrit donc :

$$H = \frac{\hbar\omega}{V_\mu}\left(\frac{1}{2}\varepsilon_r|\mathbf{F}_{\mu,E}(\mathbf{R})|^2 + \frac{1}{2\mu_r}|\mathbf{F}_{\mu,B}(\mathbf{R})|^2\right)\left(\widehat{a}^+\widehat{a} + \frac{1}{2}\right) \tag{2.4}$$

Son intégrale sur tout l'espace donne le hamiltonien du champ

$$\widehat{H} = \hbar\omega(\widehat{a}^+\widehat{a} + \frac{1}{2}) \tag{2.5}$$

à condition que le volume V_μ soit égal à :

$$V_\mu = \int(\frac{1}{2}\varepsilon_r|\mathbf{F}_{\mu,E}(\mathbf{R})|^2 + \frac{1}{2\mu_r}|\mathbf{F}_{\mu,B}(\mathbf{R})|^2)\mathrm{d}^3\mathbf{R} \tag{2.6}$$

Une fois ce volume de mode déterminé, il devient possible d'évaluer les amplitudes des champs électrique et magnétique en utilisant les équations 2.2 et 2.3. Plusieurs points sont à souligner : (i) Tout d'abord l'intégrale dans l'équation 2.6 est étendue à tout l'espace, c'est à dire à l'infini dans toutes les directions. Numériquement, cela va se traduire par un volume d'intégration limité par le temps de calcul et la taille des données à traiter (intégration à 3D). (ii) La perméabilité magnétique μ_r relative est égale à 1 partout (matériaux non magnétiques), mais la fonction diélectrique ε_r dépend du point considéré : métal, vide...etc. Cela nous conduira plus bas à définir une fonction diélectrique effective. (iii) La constante diélectrique de l'or et d'autres métaux est dispersive. En particulier, elle est négative pour des énergies plus faible que celle de la résonance plasmon. Il faut en tenir compte dans l'évaluation de l'énergie électro-magnétique : la fonction diélectrique du métal dans l'équation 2.6 est donnée par[6] :

$$\varepsilon_r = \Re\{\frac{\partial}{\partial\omega}(\omega\varepsilon(\mathbf{R},\omega)\}$$

.
La procédure de normalisation que nous venons de décrire a été utilisée par plusieurs auteurs, notamment Koenderink al.[7] et Esteban et al.[8], avec des notations légèrement différentes.
Dans l'expression 2.6 du volume V_μ nous pouvons séparer les contributions électrique $V_{\mu,E}$ et magnétique $V_{\mu,B}$ afin de les étudier, en particulier pour évaluer les contributions des champs proche et lointain au volume du mode. Pour cela on peut définir des volumes électrique et magnétique comme :

$$\begin{aligned} V_{\mu,E} &= \int |\mathbf{F}_{\mu,E}(\mathbf{R})|^2 \mathrm{d}^3\mathbf{R} \\ V_{\mu,B} &= \int |\mathbf{F}_{\mu,B}(\mathbf{R})|^2 \mathrm{d}^3\mathbf{R} \end{aligned} \tag{2.7}$$

Une fois les exaltations calculées, nous discrétisons les intégrales des équations 2.7 sur un volume d'intégration ou de calcul $V_c = N_c d^3$ (figure 2.8), sphérique dans ce cas, et qui comporte N_c cellules de volume élémentaire d^3 (d étant la distance inter-dipôles).

Nous avons donc :

$$V_{\mu,E} = \lim_{N_c\to+\infty} V_{app,E}(N_c) \quad et \quad V_{\mu,B} = \lim_{N_c\to+\infty} V_{app,B}(N_c) \tag{2.8}$$

Où

$$V_{app,E}(N_c) = \sum_{i=1}^{N_c} |\mathbf{F}_{\mu,E}(\mathbf{R}_i)|^2 d^3 \quad et \quad V_{app,B}(N_c) = \sum_{i=1}^{N_c} |\mathbf{F}_{\mu,B}(\mathbf{R}_i)|^2 d^3 \tag{2.9}$$

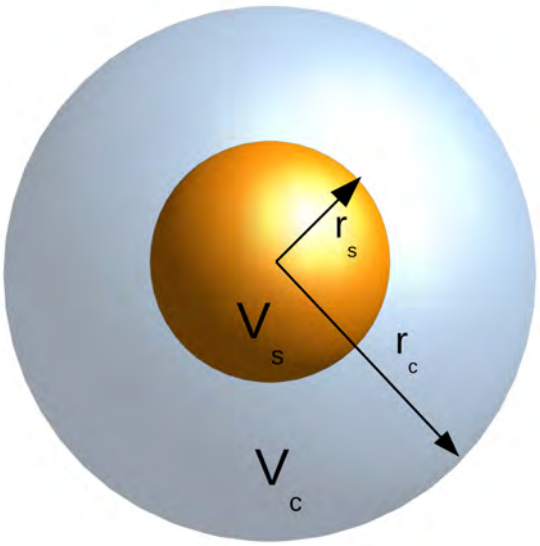

FIGURE 2.8 – Schéma illustrant le modèle d'une sphère d'Au. V_c représente le volume de calcul.

$V_{app,B}$ et $V_{app,B}$ sont représentés dans la figure 2.9 en fonction de V_c. Ces volumes ont été normalisés par le volume de la sphère V_s. Les figures 2.9A, 2.9B, 2.9C montrent que les volumes électrique $V_{\mu,E}$; magnétique $V_{\mu,B}$ et total V_μ du mode ont deux composantes : Une composante exponentielle qui s'ajuste avec l'équation $V_{app} = V_\mu[1-exp(\frac{-\alpha V_c}{V_s})]$, et une composante en $V_c^{\frac{1}{3}}$, c'est à dire linéaire en fonction du rayon de la sphère d'intégration. La composante exponentielle décrit la contribution des champs proche et intermédiaire, alors que la composante divergente est due à la contribution du champ lointain qui décroît en $1/r$ en amplitude. D'après la figure 2.9 C, il est clair que les composantes de champs proche et intermédiaire dominent celle du champ lointain jusqu'à des volumes d'intégration équivalents à 20 fois le volume de la sphère.
Pour normaliser un mode du champ électro-magnétique, il est nécessaire de définir un volume fini pour ce mode. Comme proposé par plusieurs auteurs, notamment koenderink [7], le volume du mode est obtenu pour V_c tendant vers l'infini une fois la composante champ lointain retirée. Se sont donc les composantes convergentes des champs proche et intermédiaire qui définissent le volume du mode V_μ (traits en pointillés dans les figures 2.9A, 2.9B, 2.9C). Cela revient à négliger la contribution radiative du champ au volume du mode.
La figure 2.9B montre que le volume magnétique $V_{\mu,B}$ du mode est 2 ordres de grandeur plus faible que le volume électrique $V_{\mu,E}$. De ce fait, on peut négliger la contribution du champ magnétique et ne tenir compte que du volume du champ électrique dans le calcul du volume total. Il faut mentionner que cette approximation n'est pas valable dans le domaine de l'infrarouge lointain. La contribution du champ magnétique $V_{\mu,B}$ au volume total est non négligeable dans ce domaine spectral[8]. La

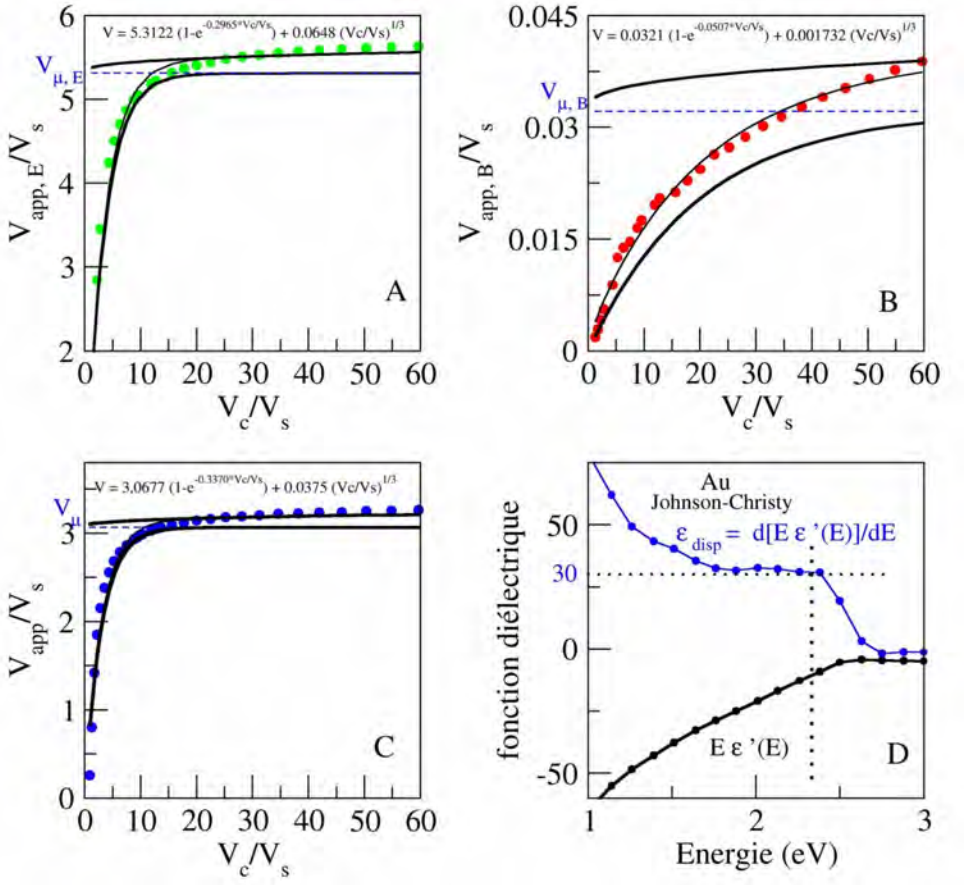

FIGURE 2.9 – A, B, C) volumes électrique $V_{app,E}$, magnétique $V_{app,B}$ et volume total approché V_{app} du mode, respectivement. Les traits pleins et fin montrent le résultat d'un ajustement basé sur l'expression : $V_{app} = V_\mu[1 - exp(\frac{-\alpha V_c}{V_s})] + \beta(\frac{V_c}{V_s})^{\frac{1}{3}}$, où V_μ, α etβ sont les paramètres ajustables. Les traits pleins et épais montrent les contributions champ lointain $V_\mu + \beta(\frac{V_c}{V_s})^{\frac{1}{3}}$ et champ proche $V_{app} = V_\mu[1 - exp(\frac{-\alpha V_c}{V_s})]$. Le volume total du mode en (C) est calculé en utilisant l'équation 2.6 du texte (il prend en compte les fonctions diélectriques dans ce cas du métal et du vide). D) la partie réelle de la fonction diélectrique de l'or (d'après Johnson et Christy [9]) multipliée par l'énergie ($E\varepsilon(E)$) (points interpolés) et sa dérivé par rapport à l'énergie (en bleu).

Figure 2.9D montre qu'à 2.33 eV, c'est à dire à la résonance plasmon de surface de la nanoparticule, $\varepsilon_r = \Re\{\frac{\partial}{\partial\omega}(\omega\varepsilon(\mathbf{R},\omega)\}_{2.33eV} \simeq 30$. En intégrant cette valeur dans l'équation (Equation2.6), on obtient $V_\mu \simeq 3.26\ V_s$ (Figure 2.9 C).
Une fois le volume du mode calculé, on peut évaluer les amplitudes des champs électrique et magnétique normalisés. La figure 2.10 illustre les distributions spatiales des amplitudes du champ électrique en V/m, et celle du champ magnétique en $Tesla$, du rapport entre les amplitudes des champs électrique et magnétique en unité de c et

de la densité d'énergie donnée par l'équation 2.4 eV/nm^3. Les calculs sont effectués en considérant que le champ est occupé par 1 quantum $\hbar\omega = 2.33$ eV, correspondant à l'excitation d'un plasmon de surface de la nanoparticule. L'énergie totale du champ, en tenant compte de l'énergie du vide, est donc de $\frac{3}{2}\hbar\omega$. Comme test de vérification nous effectuons l'intégrale (3D) de la densité d'énergie sur le plus grand volume de calcul utilisé, ce qui donne $\frac{3}{2} \times 2.32$ eV, et qui est satisfaisant compte tenu du maillage utilisé.

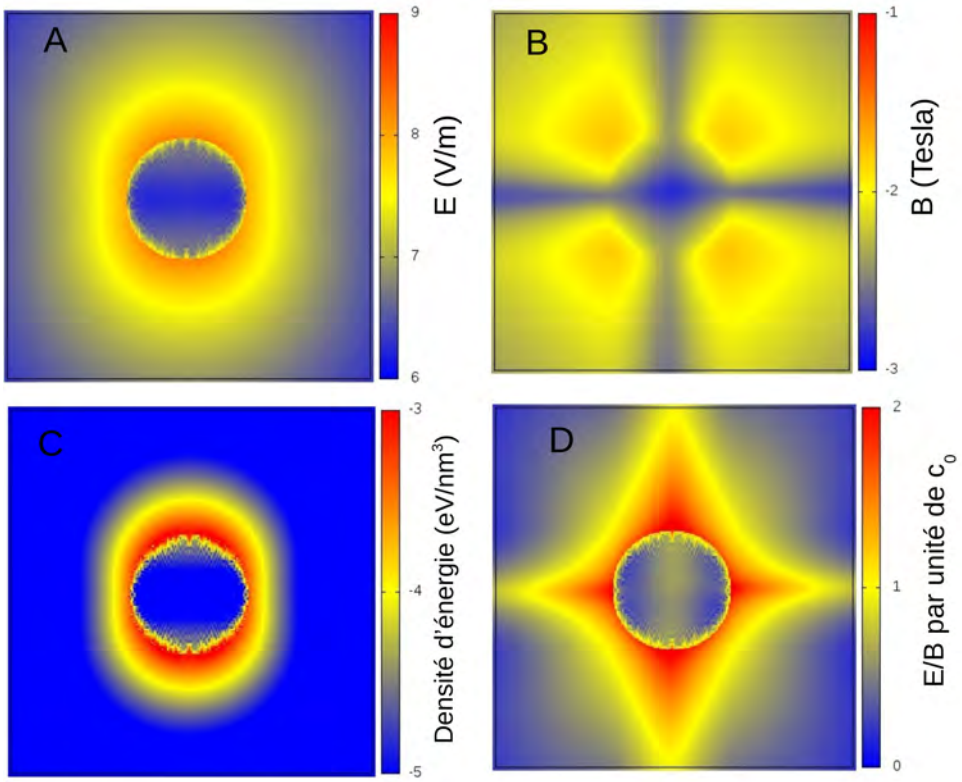

FIGURE 2.10 – A) Cartes des amplitudes du champ électrique normalisé en V/m, B) du champ magnétique normalisé en Testla, C) de la densité d'énergie en eV/nm^3, D) du rapport $\frac{E}{B}$ par unité de célérité de la lumière c_0 . Les calculs sont effectués pour un mode du champ occupé par un quantum d'excitation d'énergie 2.33 eV correspondant à la résonance plasmon de surface de la nanoparticule d'Au et pour une polarisation linéaire verticale par rapport à la figure. Les échelles de couleur sont logarithmiques.

On retrouve bien sûr les distributions caractéristiques de la résonance plasmon de surface dipolaire d'une particule sphérique. Le rapport $\frac{E}{B}$ devient égal à la vitesse de la lumière quand on s'éloigne de la particule, c.a.d dans la région où la partie radiative du champ devient dominante. Le champ électrique atteint des valeurs maximales de l'ordre de $10^7 V/m$ (figure 2.10A)

III.2.2 Champ généré par un dimère de disque d'Au

Le modèle de la nanoparticule sphérique isolée est un modèle simple, qui nous a permis d'aller loin en termes de volume d'intégration, de comprendre les contributions des champs proche et lointain au volume du mode et de mettre en place la procédure de normalisation du champ. Nos études expérimentales ont été réalisées sur des réseaux de disques d'Au sur lesquels nous avons transféré des feuillets de $MoSe_2$. Nous allons montrer par la suite qu'un modèle d'un dimère de nanodisques d'Au recouvert d'une couche de $MoSe_2$ (Figure 2.11) permet de bien rendre compte des observations expérimentales. Les disques d'or font 140 nm de diamètre, 16 nm de hauteur et sont séparés de 45 nm. Le substrat de SiO_2 ainsi que la couche d'adhésion de titane ont été pris en compte.

La couche de $MoSe_2$ est quasi-conforme aux disques : Elle recouvre partiellement les surfaces latérales des disques et elle est suspendue dans l'espace inter-disques (Figure2.11). L'épaisseur d'une couche de $MoSe_2$ est entre 0,7 et 0,9 nm [1, 10]. Nous l'avons arrondie à 1 nm. Pour l'indice optique de l'Au, nous avons utilisé les données expérimentales de Johnson et Christy [9] et les mesures de Liu et al [10] pour l'indice optique de $MoSe_2$. Nous donnerons plus de détails sur les paramètres des simulations numériques et justifierons en particulier la conformation de la couche de TMD dans le chapitre suivant.

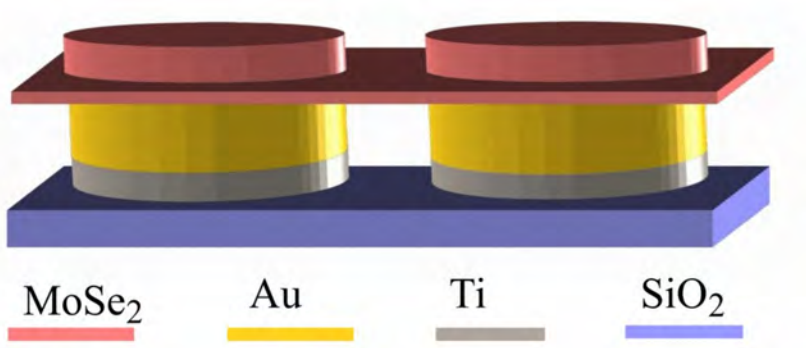

FIGURE 2.11 – Shéma illustrant le modèle utilisé dans nos simulations DDA

Pour normaliser les modes du champ électro-magnétique de ce système modèle nous avons suivi la procédure décrite ci-dessus. Néanmoins, vu la taille du système, et de certaines limitations intrinsèques au logiciel DDSCAT, nous n'avons pas pu augmenter le volume d'intégration au-delà de 137% du volume total du système. Cependant, ceci ne constitue pas un obstacle à la normalisation du champ, puisque nous avons vu que le volume du mode est défini à partir de la convergence des volumes électrique et magnétique en champs proche et intermédiaire. La figure 2.12, présente l'évolution de la contribution du champ électrique au volume du champ électromagnétique en fonction du volume de calcul . La contribution du champ magnétique est négligeable (Figure 2.9).

Vu la symétrie du système, nous avons choisi des volumes d'intégration V_c ayant la forme de parallélépipèdes centrés sur le milieu des deux disques.

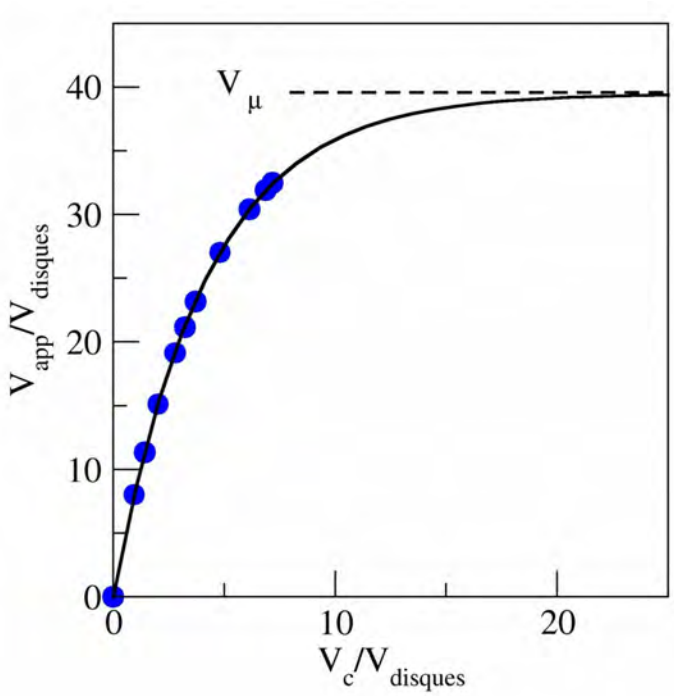

FIGURE 2.12 – Volume approché $V_{app}/V_{disques}$(Equation 2.9) en fonction du volume de calcul $V_c/V_{disques}$. La courbe en trait continu est un ajustement de l'équation $V_{app} = V_\mu[1 - exp(\frac{-\alpha V_c}{V_{disques}})]$ aux résultats des simulations numériques (points bleus), V_μ et α sont les paramètres ajustables.

On peut remarquer, que contrairement au cas d'une sphère simple, le volume du champ ne diverge pas en fonction du volume de calcul. Ceci provient du fait que nous sommes limités à des volumes où se sont les contributions convergentes des champs proche et intermédiaire qui dominent la contribution divergente du champ lointain. En ajustant les valeurs calculées avec $V_{app} = V_\mu[1 - exp(\frac{-\alpha V_c}{V_{disques}})]$ aux valeurs obtenues numériquement nous obtenons $V_\mu = 39.6\ V_{disques}$

Comme le champ électromagnétique s'étend sur quatre matériaux d'indice optique différents et dans le vide on peut séparer l'intégrale (Equation 2.4) en autant d'intégrales partielles que de milieux. Ainsi on peut définir une fonction diélectrique effective, qui est une moyenne pondérée par le volume occupé par le mode dans chaque milieu :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_{MoSe_2} V_{MoSe_2} + \varepsilon_{Au} V_{Au} + \varepsilon_{Ti} V_{Ti} + \varepsilon_{SiO_2} V_{SiO_2} + V_{vide}}{V_\mu} \tag{2.10}$$

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la normalisation du champ électromagnétique nous servira à étudier l'interaction de ce dernier avec le moment dipolaire excitonique de $MoSe_2$, dont l'émission se situe autour de 800nm. Pour cette raison, nous avons pris ε_{MoSe_2}, ε_{Ti} ε_{SiO_2}, les valeurs d'indices optiques de $MoSe_2$, Ti, SiO_2, respectivement, à 800nm[1]. Précisons aussi que nous avons utilisé $\varepsilon_{Au} = \Re\{\frac{\partial}{\partial\omega}(\omega\varepsilon(\mathbf{R},\omega)\}_{800nm}$. Nous obtenons ainsi un ε_{eff}=2.05.

Le champ électrique normé s'écrit alors :

$$\widehat{\mathbf{E}}_\mu(\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_\mu}{\varepsilon_0 V_\mu \varepsilon_{eff}}}\mathbf{F}_{\mu,E}(\mathbf{R})\widehat{a}e^{-i\omega t} + hc \tag{2.11}$$

Finalement, nous soulignons que DDSCAT renvoie le champ électro-magnétique macroscopique. Un émetteur local voit le champ microscopique. Pour calculer l'énergie d'interaction plasmon-exciton (chapitre 3), nous avons donc appliqué une correction Clausius-Mosotti pour passer du champ macroscopique au champ microscopique

$$E_\mu = \frac{\varepsilon_{MoSe_2} + 2}{3} E_{\mu,,macro}$$

Nous discuterons la validité d'une telle correction pour les couches de TMD quasi-bidimensionnelles et dont le réseau atomique est héxagonal et non pas cubique. Ce point a été discuté théoriquement par Mikailov pour le graphène et en régime statique uniquement[11].

Références

[1] J. C. Shaw, H. Zhou, Y. Chen, N. O. Weiss, Y. Liu, Y. Huang, and X. Duan, *Nano Research* **7**, 511 (2015).

[2] Y. Shi, H. Li, and L.-J. Li, *Chemical Society Reviews* **44**, 2744 (2015).

[3] B. Li, Y. Gong, Z. Hu, G. Brunetto, Y. Yang, G. Ye, Z. Zhang, S. Lei, Z. Jin, E. Bianco, X. Zhang, W. Wang, J. Lou, D. S. GalvÃČo, M. Tang, B. I. Yakobson, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 10656 (2016).

[4] X. Wang, K. Kang, S. Chen, R. Du, and E.-H. Yang, *2D Materials* **4**, 025093 (2017).

[5] B. T. Draine and P. J. Flatau, *JOSA A* **11**, 1491 (1994).

[6]

[7] A. F. Koenderink, *Optics letters* **35**, 4208 (2010).

[8] R. Esteban, J. Aizpurua, and G. W. Bryant, *New Journal of Physics* **16**, 013052 (2014).

[9] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Physical Review B* **6**, 4370 (1972).

[10] H.-L. Liu, C.-C. Shen, S.-H. Su, C.-L. Hsu, M.-Y. Li, and L.-J. Li, *Applied Physics Letters* **105**, 201905 (2014).

[11] S. A. Mikhailov, *Physical Review B* **88** (2013).

Chapitre 3

Interaction Plasmon-exciton dans $MoSe_2$@Au

Sommaire

I Présentation des nanostructures hybrides $MoSe_2$@Au . . 52
II Interaction Résonante vis interaction non résonante . . 53
III Régime de couplage plasmon-exciton 56
IV Système modèle et simulations numériques 59
IV.1 Conformation de la couche de $MoSe_2$ 60
IV.2 Couplage inter-disques et interaction plasmon-exciton . . 62
V Effet du nombre de monocouches 67
VI Exaltation de l'Emission de Photoluminescence 70
VII Modélisation de l'interaction plasmon-exciton, approche quantique 71
VIII Étude en température de l'interaction plasmon-exciton 74
VIII.1 Étude expérimentale, analytique 74
VIII.2 Étude théorique 78
IX Conclusion 79

Contexte

La stabilité mécanique et chimique des TMDs , leur forte énergie de liaison excitonique, le faible amortissement de leur exciton , et leur photostabilité[1], ouvre la voix à leur exploitation pour l'étude du couplage plasmon-exciton.
En effet, le couplage entre résonateurs plasmoniques et transitions excitoniques dans des monocouches de TMD a fait l'objet de plusieurs études récentes[2, 3, 4, 5, 6].
Lee et al[2], ont étudié l'interaction plasmon-exciton dans des monocouches de MoS_2 combinées avec des "nano-bowties" d'argent. Afin d'optimiser le couplage plasmon-exciton, ils ont accordé les deux types de résonances à basse température (77K) et ont observé un couplage de type Fano entre les plasmons de surface et les excitons A et B de MoS_2.
Liu et al[3], ont étudié le couplage plasmon-exciton dans un système constitué d'une couche de MoS_2 et d'un réseau de disques d'argent. Ils se sont intéressés au couplage entre trois types de résonances : l'exciton A de MoS_2, les plasmons de surfaces localisés des nanodisques d'argent, et les plasmons de surface propagatifs du réseau de disques. Ils ont rapporté un couplage de 58 meV à 77K.
Le disulfure de tungsten, WS_2, est très intéressant pour l'étude du couplage fort plasmon-exciton, étant donné la faible largeur spectrale (autour de 12 nm) de son exciton A (Voir Figure 1.6 du chapitre 1). Wang et al[4], ont étudié le couplage entre l'exciton de WS_2 et les plasmons de surface d'un réseau de nano-trous d'or d'une part et avec le mode confiné d'une cavité Fabry-Pérot d'autre part. Ils ont mis en évidence un couplage de type Rabi avec une énergie d'interaction de 60 meV entre l'exciton A et les plasmons de surface des nano-trous d'or. Cette énergie atteint 101 meV pour l'interaction exciton-mode Fabry Pérot. A travers cette comparaison, ils ont montré que l'énergie de couplage plasmon-exciton dépend de la polarisation du champ électrique. En effet, l'exciton se couple plus efficacement avec le mode Fabry-Pérot vu que, dans la cavité, la lumière est polarisée parallèlement à la transition excitonique de WS_2. Alors que dans le cas des nano-trous d'or, le champ électrique associé aux plasmons de surface est polarisé elliptiquement, ce qui réduit sa projection sur le moment dipolaire de la transition excitonique et donc l'énergie d'interaction plasmon-exciton.
Cuadra et al[5], ont étudié le couplage entre l'exciton A de WS_2 et les plasmons localisés de nanoprismes d'argent. A basse température, ils observent le couplage entre plasmons de surface, excitons et trions.

Objectifs

Dans ce chapitre nous présentons l'étude des propriétés optiques des couches de $MoSe_2$ transférées sur des nanodisques d'or. Nous commençons par décrire nos échantillons, ensuite nous présentons l'étude de l'interaction plasmon-exciton dans $MoSe_2$@Au et nous déterminons le régime de couplage à l'aide d'un modèle analytique de deux oscillateurs couplés. Nos analyses seront appuyées par des simulations numériques basées sur la méthode DDA (Dipole Discret Approximation). Ces simu-

lations soulignent l'importance de la séparation entre les disques, de la conformation de la couche de $MoSe_2$ et de la topographie de surface pour les propriétés optiques du système. Nous montrerons que les empilements de feuillets de $MoSe_2$ peuvent être exploités pour l'étude du couplage plasmon-exciton en fonction du nombre de couches. En plus des propriétés d'absorption, les propriétés d'émission de ce système seront étudiées. Une étude systématique de l'émission de photoluminescence de $MoSe_2$@Au sera exposée. Nous consacrerons une partie de ce chapitre à la discussion d'un modèle numérique qui décrit l'interaction plasmon-exciton à l'échelle nanométrique. Ce modèle décrit l'interaction du champ électrique plasmonique avec le moment dipolaire de la transition excitonique. Nous finirons par étudier expérimentalement et théoriquement la variation du couplage plasmon-exciton en fonction de la température.

I Présentation des nanostructures hybrides $MoSe_2$@Au

Les nanofeuillets de $MoSe_2$ faisant l'objet de cette étude ont été élaborés par dépôt chimique en phase vapeur CVD, puis, transférés sur des nanosdisques d'Au par la technique "soft lift off" décrite précédemment (chapitre 2).
Les nanostructures d'or sont constituées d'un réseau périodique, hexagonal de disques élaborés par la technique "nanosphere lithography". Les mesures de microscopie à force atomique (AFM) (figure 3.1C) montrent un example du système étudié : les disques font, en moyenne, 140 nm de diamètre, 16 nm de hauteur et sont séparés de 45 nm.

La microscopie optique (Figure 3.1) révèle un contraste important entre la couche de $MoSe_2$ et les nanodisques d'Au, ce qui permet d'identifier facilement la couche de $MoSe_2$ en dépit de sa faible épaisseur (de l'ordre du nanomètre). La zone de l'échantillon présentée dans l'image optique a été choisie parce que la couche de $MoSe_2$ couvre à la fois les nanodisques d'Au (zone a) et le substrat de SiO_2 (zone c). Quant à la zone b, elle présente les disques d'Au nus.
Par ailleurs, la topographie AFM dévoile une surface de nanodiques très rugueuse. Ceci empêche la mesure précise de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ par la microscopie AFM.
Notons aussi que les profils AFM de la couche de $MoSe_2$@Au et des disques nus montrent que la couche de $MoSe_2$ est suspendue dans l'espace inter-disques (figure 3.1D).

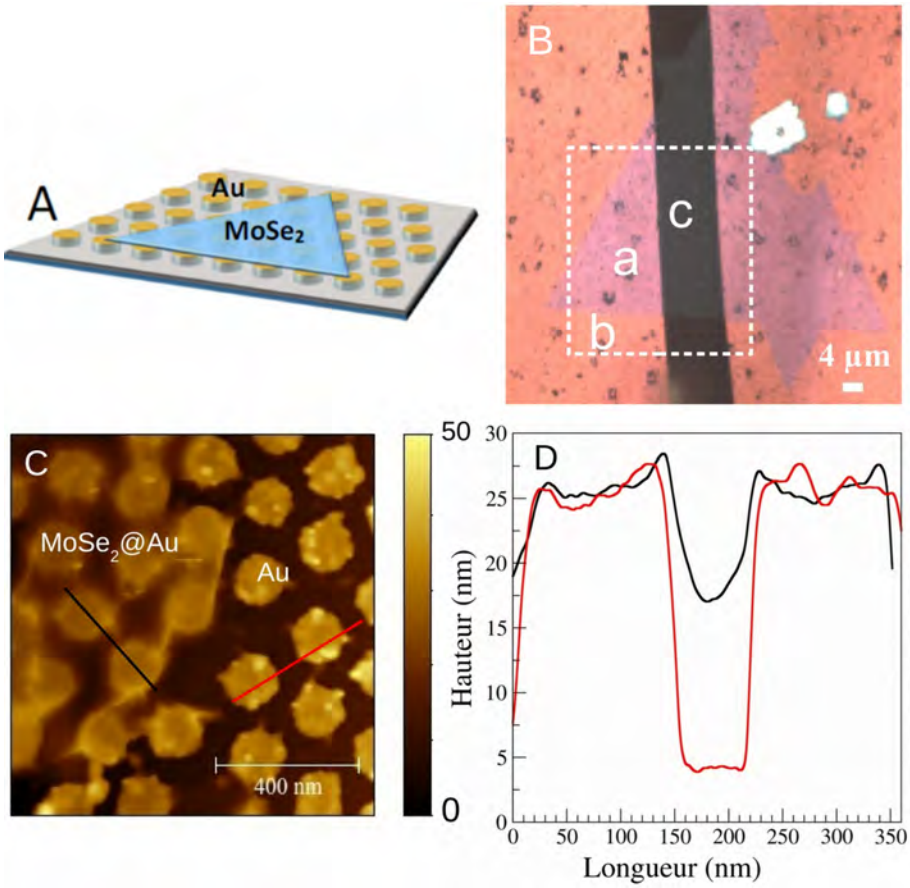

FIGURE 3.1 – A) Schéma illustrant le système $MoSe_2$@Au. B) Image optique en champ clair d'une couche de $MoSe_2$ transférée sur des nanodisques d'Au. Les zones a, b, c correspondent respectivement à $MoSe_2$@Au, Au et $MoSe_2@SiO_2$. C) Image topographique AFM d'une couche de $MoSe_2$ transférée sur les nanodisques d'Au. D) Profils en hauteur AFM enregistrés le long des traits noir ($MoSe_2$@Au) et rouge (nanodisques d'Au) de l'image AFM (C)

Les propriétés optiques de ce système ont été explorées à l'aide des spectroscopies de transmissions de photoluminescence résolues spatialement.

II Interaction Résonante vis interaction non résonante

Des mesures de transmission ont été effectuées sur la couche de $MoSe_2@Au$ présentée dans la figure 3.2.

L'épaisseur d'une monocouche de ce feuillet a été confirmée par la forte de photoluminescence (Figure 3.2C). Les spectres d'absorption révèlent une résonance plasmonique dont le maximum est à 725 nm pour les disques nus et à 750 nm pour les disques recouverts par la couche de $MoSe_2$.

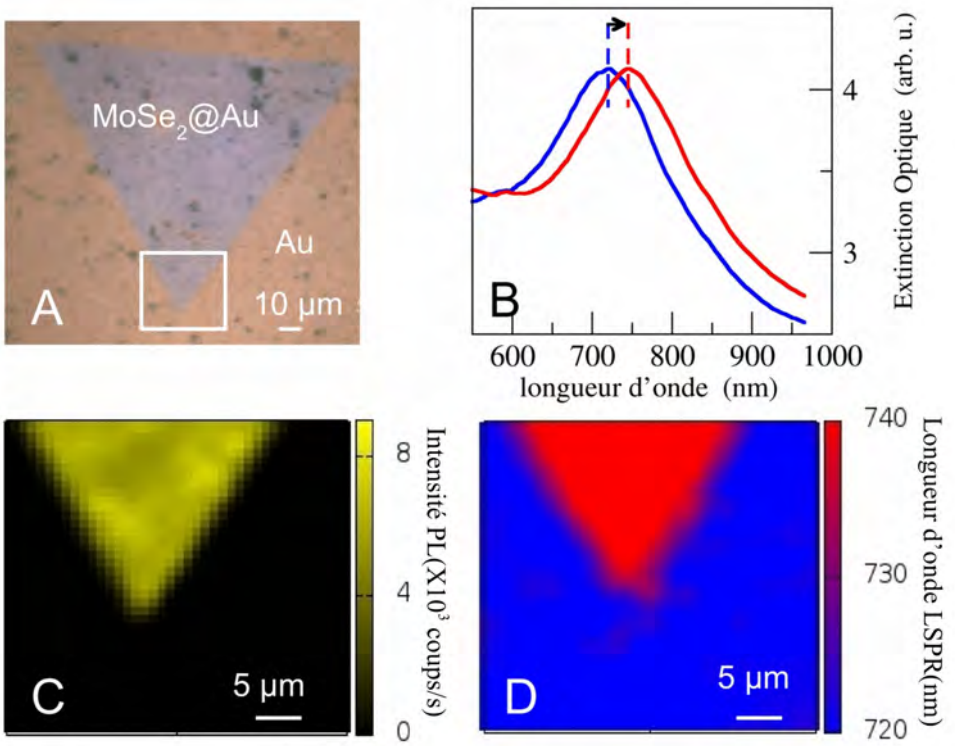

FIGURE 3.2 – A) Image optique d'un feuillet de $MoSe_2$ transféré sur les nanodisques d'Au. B) Spectre d'absorbance A tel que A=-log(T), où T est la transmission de $MoSe_2$@Au (en rouge) et de l'Au nu (en bleu). C, D) Cartographie de l'intensité de l'émission de photoluminescence et de la longueur d'onde au maximum de l'absorbance, enregistrées dans la zone encadrée en A.

Ce décalage vers le rouge de la résonance plasmon a été systématiquement cartographié dans la zone encadrée dans la figure 3.2A. Le décalage moyen est de 20 nm. Il est dû à la sensibilité de la résonance plasmon à l'indice optique du milieu environnant[7, 8, 9]. Il est ici aussi important, malgré la faible épaisseur de la couche, à cause de l'indice optique élevé de $MoSe_2$ (de l'ordre de 4 autour de 800 nm)[10]. Cette propriété des plasmons de surface est connue et très largement exploitée pour la détection de molécules d'intérêt chimique et/ou biologique[11, 12]. Nous observons ici cet effet qui traduit une situation de couplage faible entre le plasmon de surface et la couche de $MoSe_2$ dans la mesure où cette dernière ne fait que décaler la résonance plasmon vers le rouge. Dans la suite, les mesures de spectroscopie d'absorption optique, résolue spatialement, seront minutieusement exploitées afin d'étudier l'interaction plasmon-exciton dans ce système.
L'interaction plasmon-exciton va dépendre crucialement du décalage spectral entre les deux types de résonances. Afin de mettre en évidence cette dépendance, nous avons modifié le matériau TMD reporté sur les disques ainsi que le diamètre de ces derniers : nous avons utilisé deux substrats, le premier est noté Au1, constitué du réseau de nanodisques d'Au, de diamètre moyen de 140 nm et de séparation moyenne inter-disques de 45 nm. Le deuxième est noté Au2, de diamètre moyen des disques de

165 nm et de séparation moyenne inter-disques de 25 nm. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des deux réseaux de disques sont présentés dans la figure 3.3. Comme le montre la figure 3.4, la résonance plasmon de Au1 est autour

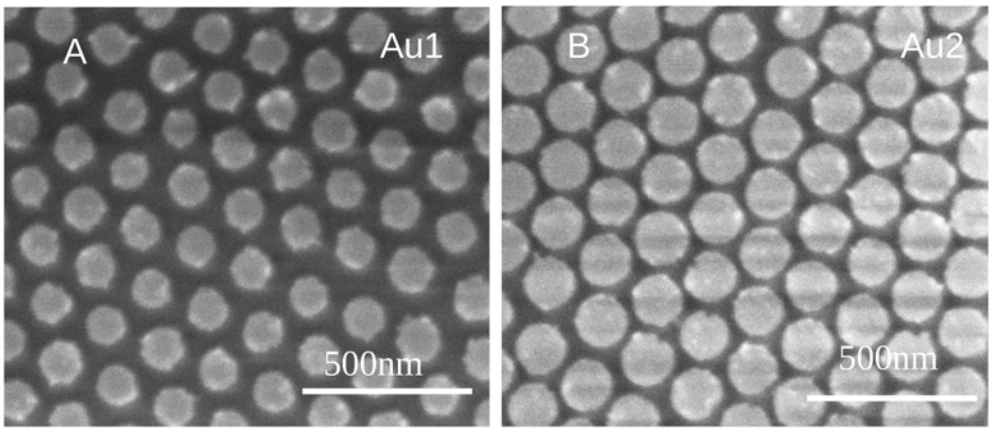

FIGURE 3.3 – Images de microscopie électronique à balayage (×100000) des réseaux de disques A) Au1 : le diamètre moyen des disques est de 140 nm et leur séparation moyenne est de 45 nm. B) Au2 : le diamètre moyen des disques est de 165 nm et leur séparation moyenne est de 25 nm.

de 740 nm et se déplace à 780 nm, dans MoS_2@Au1. La monocouche de MoS_2 excitée à 532 nm présente une photoluminescence intense à 680 nm. On mesure donc un décalage de 100 nm entre la résonance plasmon de MoS_2@Au et la transition excitonique de MoS_2. L'interaction plasmon-exciton dans ce cas est non résonante. Dans le réseau Au2, la séparation entre les disques est plus faible que dans le réseau Au1 (Figure 3.3) (25 au lieu de 45 nm). De ce fait le couplage champ proche entre les disques est plus important, ce qui a pour effet de décaler leur résonance plasmon vers le rouge ; elle est située autour de 800 nm (Figure 3.4 B). Une fois les disques Au2 recouverts d'une monocouche de $MoSe_2$, la résonance plasmon est encore plus décalée vers le rouge (autour de 880 nm) à cause de l'augmentation de l'indice optique. Elle se retrouve éloignée spectralement des transitions excitoniques de $MoSe_2$ situées à 700 nm (exciton B) et 785 nm (exciton A)[13, 14] (Figure 3.4C). Là encore, comme pour le cas MoS_2@Au1, l'interaction plasmon-exciton est non résonante.
Examinons maintenant le cas $MoSe_2$@Au1 (Figure 3.4C). La longueur d'onde de résonance plasmon des disques Au1 nus est mesurée à 725nm (spectre en bleu dans la figure 3.4C). La présence de la couche de $MoSe_2$ induit un décalage de la résonance plasmon dont situé maintenant à 800 nm, très proche de l'absorption de l'exciton A. Cette coïncidence entre résonances plasmonique et excitonique, schématisée dans la figure 3.4D, engendre une interaction efficace entre les deux types d'excitations qui se traduit par une résonance dédoublée dans le spectre d'extinction (Figure 3.4C).
Dans la suite, nous analysons cette interaction et déterminons le régime du couplage entre plasmons et excitons en utilisant un modèle analytique simple et également des simulations numériques basées sur la méthode DDA.

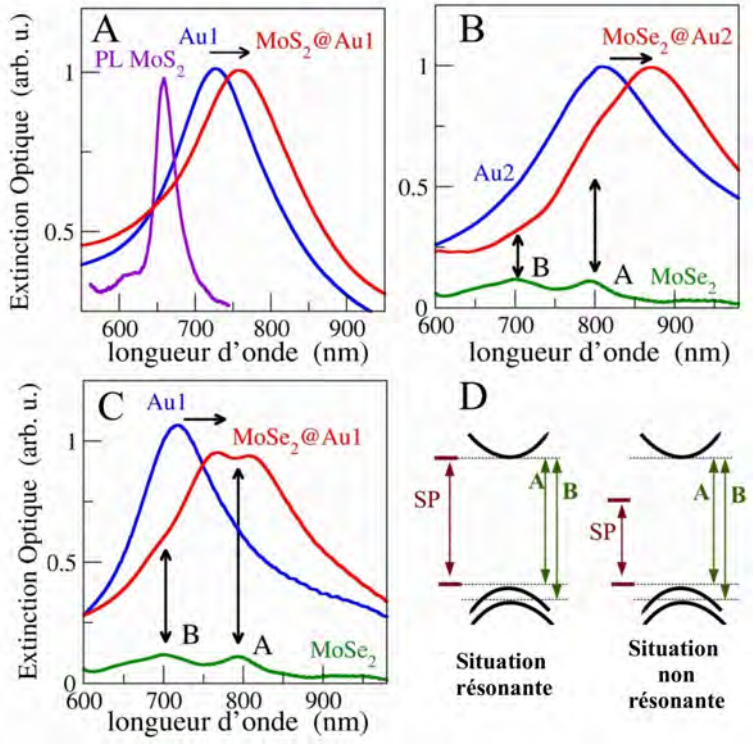

FIGURE 3.4 – A-C) Spectres optiques de l'Au nu (bleu), de TMDs@Au (rouge) et de TMDs@SiO_2 (vert, violet). Les disques Au1 (resp. Au2) font 140 nm (resp. 165 nm) de diamètre et 45 nm (resp. 25 nm) de séparation, en moyenne. Les flèches horizontales, dans A et B, mettent en avant le décalage de la résonance plasmon induit par la couche de TMD (MoS_2 dans A et $MoSe_2$ dans B). Les flèches verticales indiquent les longueurs d'onde des transitions excitoniques. D) Diagrammes d'énergie représentant les deux situations de l'interaction plasmon-exciton résonante et non résonante.

III Régime de couplage plasmon-exciton

Afin de déterminer le régime de couplage entre plasmons et excitons et d'expliquer la forme spectrale dédoublée de la réponse optique du système, nous utilisons un modèle phénoménologique simple de deux oscillateurs couplés déjà introduit dans la référence[15]. Nous supposons que la réponse optique des plasmons de surface et des excitons peuvent être modélisées chacune par un oscillateur amorti ; un coefficient de couplage linéaire entre les deux oscillateurs est introduit dans les équations de mouvement qui s'écrivent :

$$\begin{aligned} \ddot{x}_{sp}(t) + \gamma_{sp}\dot{x}_{sp}(t) + \omega^2 x_{sp}(t) + g\dot{x}_{ex}(t) &= F_{sp}(t) \\ \ddot{x}_{ex}(t) + \gamma_{ex}\dot{x}_{ex}(t) + \omega^2 x_{ex}(t) + g\dot{x}_{sp}(t) &= F_{ex}(t) \end{aligned} \tag{3.1}$$

où, $\hbar\omega_{ex}, \hbar\gamma_{ex}$ (resp $\hbar\omega_{sp}, \hbar\gamma_{sp}$) sont les énergies et l'amortissement de l'exciton (resp. du plasmon de surface). $F_{sp}(t)$ et $F_{ex}(t)$ sont les forces appliquées par le champ électro-magnétique excitateur sur les résonateurs plasmonique et excitonique, respectivement. $F_{ex}(t) \simeq 0$ vue que la section efficace d'extinction de l'exciton est très faible comparée à celle des plasmons de surface (Figure 3.4B et 3.4C)
Les solutions de ce système de deux équations couplées permettent de déterminer la perte d'énergie subie par l'excitation optique. On peut ainsi déduire la section efficace d'extinction optique :

$$C_{ext} \propto \omega \cdot \Im\left(\frac{\omega_{ex}^2 - \omega^2 - i\gamma_{ex}}{(\omega_{ex}^2 - \omega^2 - i\gamma_{ex})(\omega_{sp}^2 - \omega^2 - i\gamma_{sp}) - g^2\omega^2}\right) \tag{3.2}$$

Il faut souligner que dans ce modèle, en première approximation, les amortissements des deux oscillateurs ne sont pas affectés par le couplage.
Dans les equations 3.1, certains paramètres sont fournis par les données expérimentales issues des spectres de photoluminescence et d'extinction optique. En effet, la longueur d'onde et la largeur spectrale de l'émission de photoluminescence, d'une couche de référence de $MoSe_2@SiO_2$, fournissent l'énergie de l'exciton et son amortissement, respectivement. Du spectre d'extinction des nanodisques nus, on peut déduire l'amortissement de l'oscillateur plasmonique. Par contre, son énergie ne peut pas être déduite du spectre d'extinction des disques nus, puisque même dans le cas d'un couplage faible, la résonance plasmonique est fortement décalée vers le rouge comme le montrent les Figures 3.2 3.4A et 3.4B . Elle est donc laissée comme paramètre ajustable, de même que le facteur de couplage entre les deux oscillateurs, à déterminer par comparaison des spectres d'extinction calculés (à partir de l'équation3.2) et mesurés.
Dans la littérature, plusieurs articles traitent du couplage entre plasmons et excitons dans différents nanostructures hybrides où la transition excitonique est supportée par des boîtes quantiques[15, 16], des J-aggregats[17, 18], ou des couches de TMD[2, 3, 4, 5, 6, 19]. La distinction entre les différents régimes de couplage fait appel aux différents types de solutions du système d'équation3.1.
En particulier, on peut définir un couplage critique $\hbar g_c = \frac{\hbar\gamma_{ex} + \hbar\gamma_{sp}}{2}$ où
si $g_c >> g$, le couplage plasmon-exciton est un couplage fort, il est appelé couplage de type "Rabi". Il se caractérise par des fréquences propres complexes de l'équation 3.1 avec cependant des parties réelles qui restent plus grandes que les parties imaginaires. Ces solutions correspondent à l'hybridation des résonances plasmonique et excitonique avec des oscillations en phase ou en opposition de phase des deux oscillateurs. Ceci se traduit sur les spectres d'extinction optique par deux résonances, bien séparées spectralement, l'énergie d'interaction étant plus grande que la moyenne des amortissements de chaque oscillateur.
Dans le cas où $g_c < g$, mais cependant proche de g_c, c'est le régime de couplage du type Fano. Le système d'équation l'équation 3.1 n'a pas de fréquences propres réelles. Le couplage se traduit par une interférence entre les deux résonances plasmonique et excitonique, interférence qui peut être destructive à certaines longueurs d'onde. Ceci donne lieu à un spectre d'extinction présentant deux maxima séparés par une région dite de transparence partielle centrée sur l'absorption spectralement la plus étroite.

Pour $g_c << g$, le couplage entre les deux oscillateurs est un couplage faible, c'est la situation discutée dans les figures 3.2B, 3.4A et 3.4B. La résonance plasmonique est décalée vers le rouge par la présence d'un milieu d'indice élevé. Elle est cependant peu sensible à la transition excitonique : pas d'hybridation ou d'interférences, car elle en est éloignée spectralement, même si bien sûr la transition excitonique contribue à l'indice optique.
La figure 3.5A montre un spectre d'extinction typique du système $MoSe_2$@Au1, ainsi que les spectres d'extinction calculés analytiquement en utilisant l'équation 3.2 pour les trois régimes de couplage (faible, Fano et Rabi). La réponse spectrale, représentée en rouge, est obtenue en ajustant le spectre calculé au spectre expérimental. Cette procédure d'ajustement, fait intervenir l'énergie du plasmon de surface, le facteur de couplage plasmon-exciton ainsi qu'un facteur d'amplitude comme paramètres d'ajustables. Le facteur de couplage $\hbar g$ ainsi obtenu est de 43 ± 5 meV, valeur bien en dessous de la valeur critique estimée à 192 meV, compte tenu des largeurs spectrales de l'émission de photoluminescence de $MoSe_2$ et d'extinction plasmonique des nanodisques d'Au nus. Le régime de couplage du système est donc de type Fano.
La figure 3.5A, montre les spectres calculés avec les mêmes paramètres ajustés, excepté le facteur de couplage fixé : (i) $g = 2\ g_c$ montrant les deux résonances bien séparées spectralement en régime de Rabi. (ii) $g = 0.05\ g_c$ correspondant au régime de couplage faible avec une résonance unique décalée vers le rouge par rapport à la résonance des disques d'Au nus.

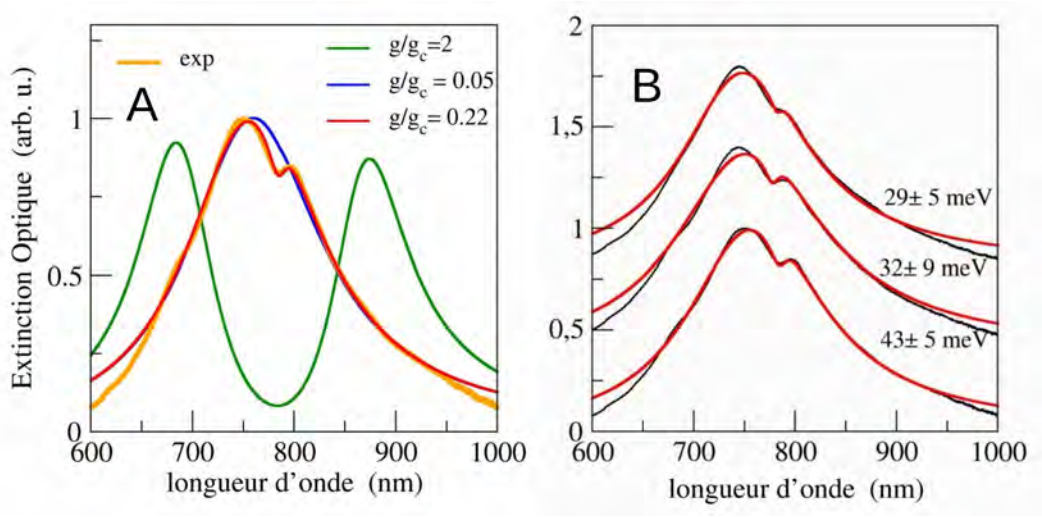

FIGURE 3.5 – A) Comparaison entre le spectre expérimental (en rouge) et les spectres calculés pour différents facteurs de couplage plasmon-exciton correspondant au régime faible $g = 0.05\ g_c$, Fano $g = 0.22\ g_c$ et Rabi $g = 2\ g_c$. Le couplage en régime de Fano est déterminé par ajustement du spectre d'extinction calculé au spectre expérimental. B) Spectres d'extinction optique (OE) de $MoSe_2$@Au mesurés à différentes positions sur l'échantillon (en noir) et spectres ajustés en utilisant le modèle des deux oscillateurs couplés (en rouge).

Comme mentionné précédemment, l'échantillon se caractérise par une inhomogénéité de la séparation entre les disques inhérente à la technique de "nanosphere lithography". Ceci se traduit par des fluctuations spatiales de la résonance plasmonique : étant donné la taille de la sonde optique (autour de $2\mu m^2$ de diamètre), environ une centaine de nano-disques contribuent au spectre d'extinction. D'un point à l'autre de l'échantillon la distance moyenne entre les disques peut fluctuer grandement, comme le montre l'image AFM (Figure 5.14) dans l'annexe de ce chapitre, ce qui conduit à des fluctuations locales de la longueur d'onde (moyenne) de résonance plasmon mais également du champ électromagnétique local. De ce fait, le couplage plasmon-exciton est lui aussi sujet à ces fluctuations comme le montre la figure 3.5B. En effet, pour le même système $MoSe_2$@Au1, l'énergie d'interaction plasmon-exciton varie de près de 30% en fonction du point de mesure.

IV Système modèle et simulations numériques

Le modèle phénoménologique des deux oscillateurs couplés fournit un moyen simple d'extraire l'énergie d'interaction plasmon-exciton à partir d'une analyse de la forme des spectres d'extinction optique. Pour aller plus loin, il faut mettre en oeuvre des moyens de simulations numériques permettant de modéliser et donc d'analyser cette interaction à l'échelle locale. Pour cela, nous avons modélisé le système hybride $MoSe_2$@Au1, en étant le plus fidèle possible à la réalité tout en étant soumis à des approximations dictées par les contraintes de temps de calcul et par la structure même du code DDA.
Notre système modèle est un dimère de disques d'Au/Ti supporté par un substrat de SiO_2 et recouvert d'une monocouche de $MoSe_2$. En se basant sur les mesures AFM, nous avons considéré une hauteur de 16 nm des nanodisques et un diamètre de 140 nm (disques Au1). Afin de se rapprocher le plus possible du système réel, nous avons pris en compte la couche d'adhésion de titane (2 nm d'épaisseur) et le substrat de SiO_2. L'épaisseur du substrat de SiO_2 à été fixée à 5 nm. Nous avons vérifié qu'au delà de cette épaisseur la longueur d'onde de résonance plasmon variait très peu. Cette épaisseur est un bon compromis entre prise en compte du substrat et temps de calcul qui diverge rapidement en fonction de la taille du système.
En considérant une séparation de 45 nm entre les deux disques d'Au nus, nous obtenons une longueur d'onde de résonance plasmon à 740 nm, valeur qui coïncide avec la longueur d'onde de resonance des disques Au1 comme en témoigne l'accord entre spectres simulé et mesuré de la Figure 3.6A. Cette séparation est aussi en accord avec les données AFM (Figure 3.1D). La figure 3.6A montre également le spectre simulé pour les disques séparés de 100 nm, c'est à dire quasi-isolés. Le décalage de la résonance plasmon vers le bleu (par rapport à la séparation de 45 nm) montre que les effets d'interaction électromagnétique en champ proche entre les disques doivent être pris en compte pour décrire le système $MoSe_2$@Au1.

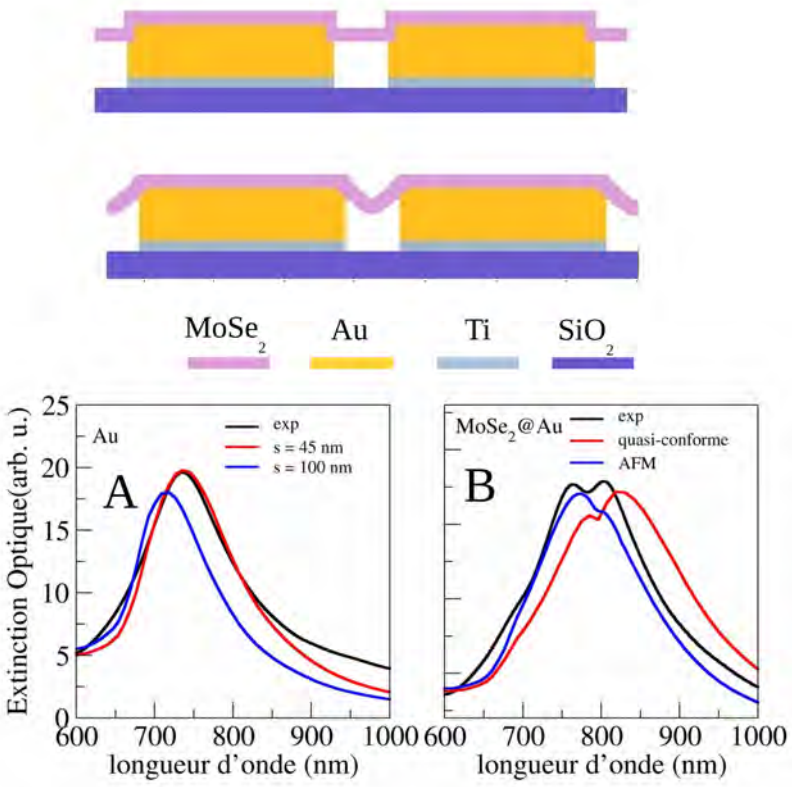

FIGURE 3.6 – En haut : schémas des modèles utilisés dans les simulations DDA. Le premier schéma illustre la configuration quasi-conforme (voir texte) et le deuxième illustre la configuration AFM. En bas : A) Spectre expérimental des nanodisques Au1 non recouverts (noir) et spectres simulés pour des séparations entre disques de 45 (rouge) et 100 nm et (bleu). B)Spectre expérimental (noir) de $MoSe_2$@Au et spectres simulés avec les deux conformations de la couche de $MoSe_2$: quasi-conforme (rouge) et AFM. (bleu)

IV.1 Conformation de la couche de $MoSe_2$

Les profils AFM (Figure 3.1D) montrent que la couche de $MoSe_2$ est suspendue dans l'espace séparant les disques. Afin d'étudier l'effet de conformation de la couche sur le couplage plasmon-exciton nous avons envisagé deux situations (Figure 3.6) : i) une première configuration dans la quelle la couche est suspendue entre les disques et adhère conformément aux disques. Cependant, elle ne recouvre par les surfaces latérales des disques jusqu'au substrat, c'est la configuration "quasi-conforme". ii) une deuxième configuration dans la quelle la couche est suspendue entre les disques mais n'adhère pas parfaitement aux surfaces latérales des disques. Cette configuration, dite "AFM", reproduit le profil AFM présenté dans la figure 3.1C. Les spectres d'extinction calculés avec ces deux configurations sont en bon accord avec le spectre expérimental (Figure 3.6B). Ils reproduisent bien le décalage vers le rouge de la résonance optique de $MoSe_2$@Au1, par rapport à celle des disques Au1 nus, ainsi

que son profil spectral dédoublé. Néanmoins, dans le cas " quasi-conforme", la résonance est décalée vers le rouge comparé au spectre expérimental, indiquant une surestimation de l'interaction plasmon-exiton. Alors que dans la configuration "AFM", le barycentre de la résonance est très légèrement décalé vers le bleu par rapport à celui du spectre expérimental : ce qui témoigne d'une sous-estimation de l'interaction $MoSe_2$/Au. On observe aussi, un changement du rapport d'intensité des deux maxima, de part et d'autre du minimum de transparence, qui souligne aussi la modification de l'interaction dans les deux configurations. Le champ électromagnétique généré par les plasmons de surface est maximum à la surface des nanodisques d'Au. On peut alors comprendre qu'une plus grande adhésion de la couche de $MoSe_2$ à la surface des disques augmente l'interaction plasmon-exciton induisant ainsi un décalage vers le rouge de la résonance optique du système hybride. De plus, on peut souligner la sensibilité de cette interaction à la surface latérale des disques, seule différence entre les configurations " AFM" et quasi-conforme.
La comparaison simulations/mesures de la figure 3.6 montre que la façon avec laquelle la couche adhère aux disques joue un rôle important dans la modulation des propriétés optiques du système hybride $MoSe_2$/Au.

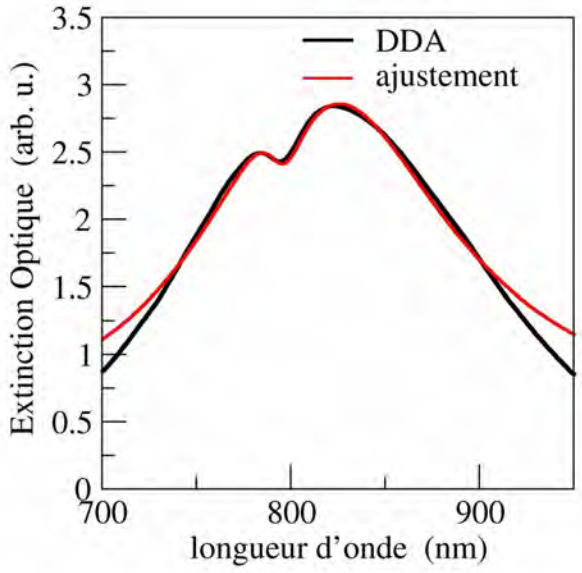

FIGURE 3.7 – En trait noir, le spectre d'extinction optique, du dimère modèle, simulé par la méthode DDA avec la configuration quasi-conforme de la couche de $MoSe_2$. En trait rouge, le spectre calculé, avec le modèle des deux oscillateurs couplés, et ajusté au spectre DDA. Les paramètres utilisés dans le modèle sont : $\hbar\omega_{sp} = 1.51eV$, $\hbar\gamma_{sp} = 295\ meV$, $\hbar\omega_{ex} = 1.56\ eV$ et $\hbar\gamma_{ex} = 42\ meV$ et l'énergie d'interaction $\hbar g = 45 \pm 5meV$.

A ce stade, Il est intéressant de rapprocher simulations numériques et modèle analytique puisque les deux approches, l'une microscopique et l'autre phénoménologique, permettent de prévoir la réponse optique du système hybride plasmon-exciton. La figure 3.7 montre une comparaison entre spectre d'extinction simulé numérique-

ment avec la configuration "quasi-conforme" et spectre calculé analytiquement avec le modèle des deux oscillateurs couplés. Dans ce dernier, les paramètres ont été ajustés de manière à reproduire au mieux le spectre DDA. Globalement, les profils de ces deux spectres sont en bon accord, du moins dans la gamme spectrale de la fenêtre de transparence où se manifeste le couplage plasmon-exciton. Notons que dans le modèle analytique les réponses des oscillateurs plasmon et exciton sont du type lorentzien, en absence de couplage. De plus, ce modèle ne tient pas compte de la contribution de l'exciton B autour de 700 nm. Alors que dans le modèle numérique la dispersion des réponses diélectriques du métal Au (et Ti) et du semiconducteur $MoSe_2$ (avec les contributions des excitons A et B) sont prises en compte.
L'énergie d'interaction $\hbar g$ fournie par le modèle analytique, ajusté au modèle numérique, est de 45 ± 5 meV. Cette valeur est comparable à celles extraites des spectres expérimentaux (Figure 3.5) ce qui indique que le système modèle utilisé dans les simulations numériques est tout à fait capable de rendre compte de l'interaction plasmon-exciton à l'échelle microscopique.

Dans la suite nous adopterons la configuration "quasi-conforme" comme système modèle $MoSe_2$@Au. Il est certain que, d'un point à l'autre de l'échantillon, la conformation adoptée par la couche de $MoSe_2$ change en fonction de plusieurs paramètres, notamment de la rugosité des disques, mais surtout de la séparation entre les disques. Contrairement à la configuration " AFM", la configuration quasi-confome, bien que sur-estimant l'interaction plasmon-exciton (Figure 3.6), est la même quelque soit la séparation entre les disques ce qui permet d'étudier l'effet du couplage entre les disques sans modifier la conformation de la couche de $MoSe_2$.

IV.2 Couplage inter-disques et interaction plasmon-exciton

La séparation entre les disques fournit un moyen direct de contrôler l'accord en longueur d'onde entre résonances plasmonique et excitonique. Nous avons également vu que cette séparation pouvait fluctuer de façon importante d'un point à l'autre de l'échantillon et ainsi influencer la réponse optique du système (Figures3.5). Par ailleurs, il est fondamental de savoir où se localise l'interaction plasmon-exciton et quel est le rôle du couplage champ proche entre les disques. Nous avons donc mené une étude par simulations numériques de l'interaction plasmon-exciton en changeant uniquement la distance entre les disques et en adoptant la configuration "quasi-conforme".
La figure 3.8, montre clairement le décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance plasmon au fur et à mesure que les disques se rapprochent ; cet effet d'interaction électro-magnétique en champ proche entre les disques est bien connu[20, 21] et a été discuté plus haut (Figure 3.6). En se rapprochant de la transition excitonique on constate le creusement du minimum d'intensité à la longueur de transparence partielle et une inversion du rapport d'intensité des maxima. La condition de résonance plasmon-exciton est réalisée pour une séparation de 75nm : elle est caractérisée par des maxima d'intensité quasi-identiques et une transparence partielle marquée, le profil spectral devient symétrique. Au vu de cette évolution, il est tentant de tracer

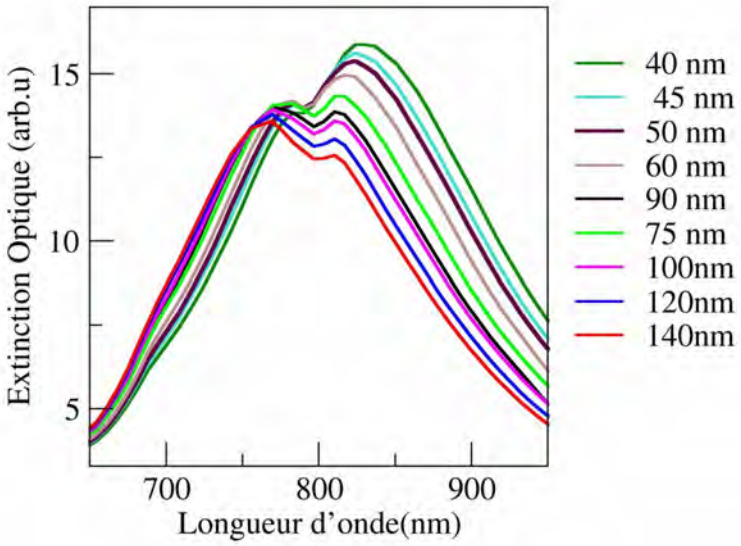

FIGURE 3.8 – Spectres d'extinction optique de $MoSe_2$@Au simulés par DDA, en utilisant le même système modèle dimère de la figure 3.6 et adoptant la configuration "quasi-uniforme" pour la couche de $MoSe_2$. La séparation entre les disques (bord à bord) a été augmentée de 40 à 140 nm.

l'évolution des longueurs d'ondes des maxima d'intensité en fonction de la séparation entre les disques afin de faire apparaître un anti-croisement entre plasmon et exciton et en déduire une énergie d'interaction comme au régime de couplage de Rabi. Une évaluation rapide de cette énergie d'interaction est donnée par la séparation en énergie entre les deux maxima d'intensité à la résonance plasmon-exciton ; elle est éstimée ici à 78 meV. Cette valeur est près de 3.5 fois plus faible que la largeur spectrale de la résonance (de l'ordre de 280 meV). Il serait donc erroné d'analyser ce couplage en régime de Rabi. Il convient de calculer les spectres, grâce au modèle analytique des deux oscillateurs couplés, de les comparer aux spectres simulés numériquement (Figure 3.7) et d'en déduire l'énergie d'interaction plasmon-exciton. La comparaison de cette énergie avec les largeurs spectrales des résonances plasmonique et excitonique permet de conclure au régime d'interaction Fano, comme discuté plus haut.

La méthode DDA, comme d'autres méthodes numériques similaires, permet de simuler les spectres optiques en champ lointain, en champ proche et de calculer la répartition spatiale du champ électromagnétique au voisinage des nano-objets. L'étude du champ électromagnétique à l'échelle locale fournit un moyen complémentaire d'aborder et de comprendre l'interaction plasmon-exciton dans nos système hybrides.

Les cartes d'intensité du champ électrique local, générées avec le système modèle du dimère recouvert ou non de la couche de $MoSe_2$, sont présentées dans la figure 3.9. Dans le cas du dimère nu, la répartition spatiale du champ plasmonique présente une forte localisation dans l'espace inter-disques, à la longueur d'onde de résonance

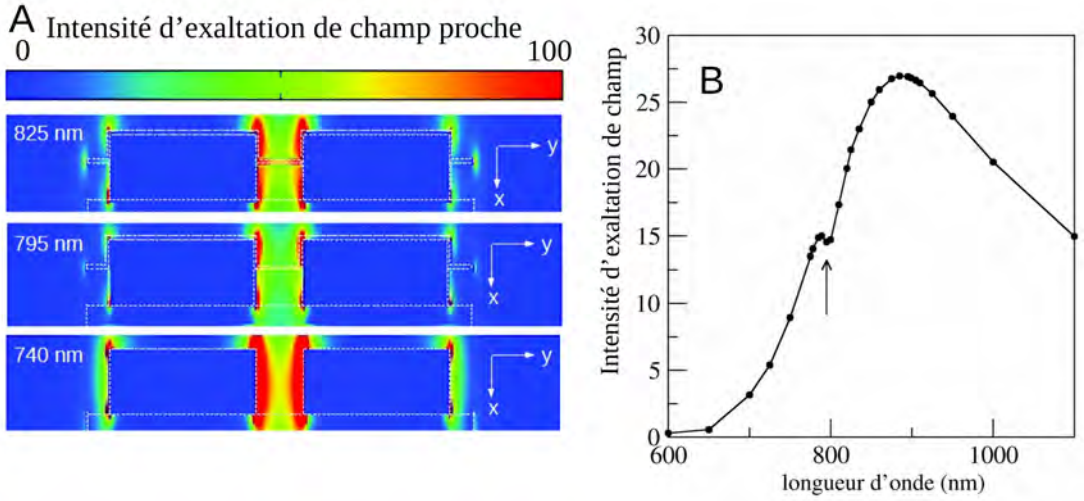

FIGURE 3.9 – Cartes d'intensité du champ électrique local calculé dans le plan (xy) normal au substrat. Le champ électrique incident est polarisé parallèlement à l'axe du dimère. Les cartes sont générées à 825nm et 795nm qui sont, respectivement, les longueurs d'onde du maximum et du minimum (transparence partielle) du spectre d'extinction de $MoSe_2$@Au. La carte d'intensité du champ électrique du dimère nu, sans la couche de $MoSe_2$, est générée à 740nm, la longueur d'onde de la résonance plasmon. Les traits en pointillés délimitent les différents matériaux composants le système : SiO_2, Au/Ti et $MoSe_2$. B) spectre d'intensité en champ proche moyennée dans la partie suspendue de la couche de $MoSe_2$ (située dans l'espace interdisques).

plasmon. Cette localisation, issue de l'interaction électro-magnétique en champ proche entre les disques, est typique des objets métalliques couplés et a donné lieu à la dénomination de "gap plasmon" à ces états optiques[22, 23]. Le système hybride $MoSe_2$@Au présente une répartition spatiale du champ proche optique totalement différente (Figure 3.9). D'abord elle est globalement plus faible que dans le cas du dimère non recouvert, en raison de l'absorption optique dans la couche de $MoSe_2$ qui amorti les résonances. Autrement dit, le couplage plasmon-exciton se traduit par un amortissement dû à la possibilité de convertir un plasmon en exciton et vis versa. De plus, à la longueur d'onde 795 nm de transparence partielle, le champ électro-magnétique est en quelques sortes expulsé de la région inter-disques par la couche de $MoSe_2$. L'intensité du champ est minimale dans la couche de $MoSe_2$ mais reste localisée au voisinage des bords supérieur et inférieur (interface avec le substrat) des disques. Cette répartition est interprétée comme le résultat de l'interférence Fano destructive entre champs proches plasmonique et excitonique. Cette interférence est également clairement visible (Figure 3.9 B) sur le spectre du champ proche moyenné dans la couche de $MoSe_2$ suspendue dans l'espace inter-disques. Pour une longueur d'onde de 895 nm, décalée vers le rouge de la résonance plasmon-exciton, le champ proche reprend de l'intensité dans l'espace inter-disque en raison d'une interaction plasmon-exciton plus faible.

Il faut souligner que la prise en compte des fonctions diélectriques dispersives de $MoSe_2$ et bien sûr de l'Au dans les simulations numériques du champ proche optique, implique automatiquement que les champs calculés ne sont ni plasmonique ni excitonique, mais bien des états optiques hybrides mélangeant les réponses plasmonique et excitonique. Nous voyons ici comment se traduit l'interférence entre ces réponses au niveau du champ électro-magnétique local. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre et dans le chapitre 4 pour analyser plus en détail l'interaction plasmon-exciton et les propriétés de diffusion Raman de nos systèmes hybrides.

Les simulations numériques présentées précédemment ont été réalisées en considérant un modèle de disques parfaits. Les profils AFM montrent qu'en réalité, les disques présentent des surfaces rugueuses et des bords arrondis (voir figure 3.1). Afin d'évaluer l'impact de ces effets de formes sur les propriétés plasmoniques et le couplage plasmon-exciton, nous avons mené des simulations numériques DDA sur des disques dans lesquels ont été introduits soit de la rugosité, soit un effet d'arrondi soit les deux à la fois. Nous avons considéré des disques à arrondis présentant des rayons de courbure de 8 nm (50 % de la hauteur totale du disque) et/ou une rugosité caractérisée par une amplitude moyenne $\delta = 1nm$, d'un écart quadratique moyen $\sigma rms = 1nm$, et de longueur de corrélation $\xi = 20nm$.

Ces systèmes modèles ainsi que les résultats des simulations numériques sont présentés dans la figure 3.10. L'introduction de bords arrondis et de la rugosité ne change pas significativement la réponse optique. En effet, les spectres d'extinction sont très similaires (Figure 3.10). En particulier, l'introduction de bords de disques arrondis n'a pratiquement aucun effet ni sur la réponse spectrale en champ lointain ni sur la répartition spatiale du champ proche optique. On peut cependant noter que la rugosité atténue légèrement le couplage plasmon-exciton : le minimum à la longueur d'onde de transparence partielle est moins creusé en comparaison du cas sans rugosité. Corrélativement, l'intensité du champ proche, et donc l'interaction plasmon-exciton, dans l'espace inter-disques est atténuée par la rugosité (Figure 3.10G et 3.10H) à cause de sa plus forte localisation aux endroits où la topographie de la surface est particulièrement rugueuse, c'est l'effet "points chauds" plasmoniques largement exploité pour l'exaltation de la diffusion Raman par exemple.

Cependant, ici, la rugosité altère le couplage plasmon-exciton ; elle ne le renforce pas certainement à cause du fait que la couche de $MoSe_2$ ne couvre pas l'ensemble de la surface des disques : une perte d'intensité de champ dans l'espace inter-disques, au dessus du quel la couche est suspendue, n'est pas compensée par l'apparition d'un point chaud forcément là où se trouve la couche. En effet, sur les Figures 3.10G et 3.10H on constate que l'intensité du champ est plus forte sur les surfaces latérales qui ne sont pas en contact avec la couche de $MoSe_2$, en comparaison du cas sans rugosité (Figures3.10E et 3.10F). Là aussi la conformation de la couche de $MoSe_2$ joue donc un rôle important. Le fait qu'elle ne recouvre pas totalement la surface latérale des disques jusqu'au substrat altère le couplage plasmon-exciton.

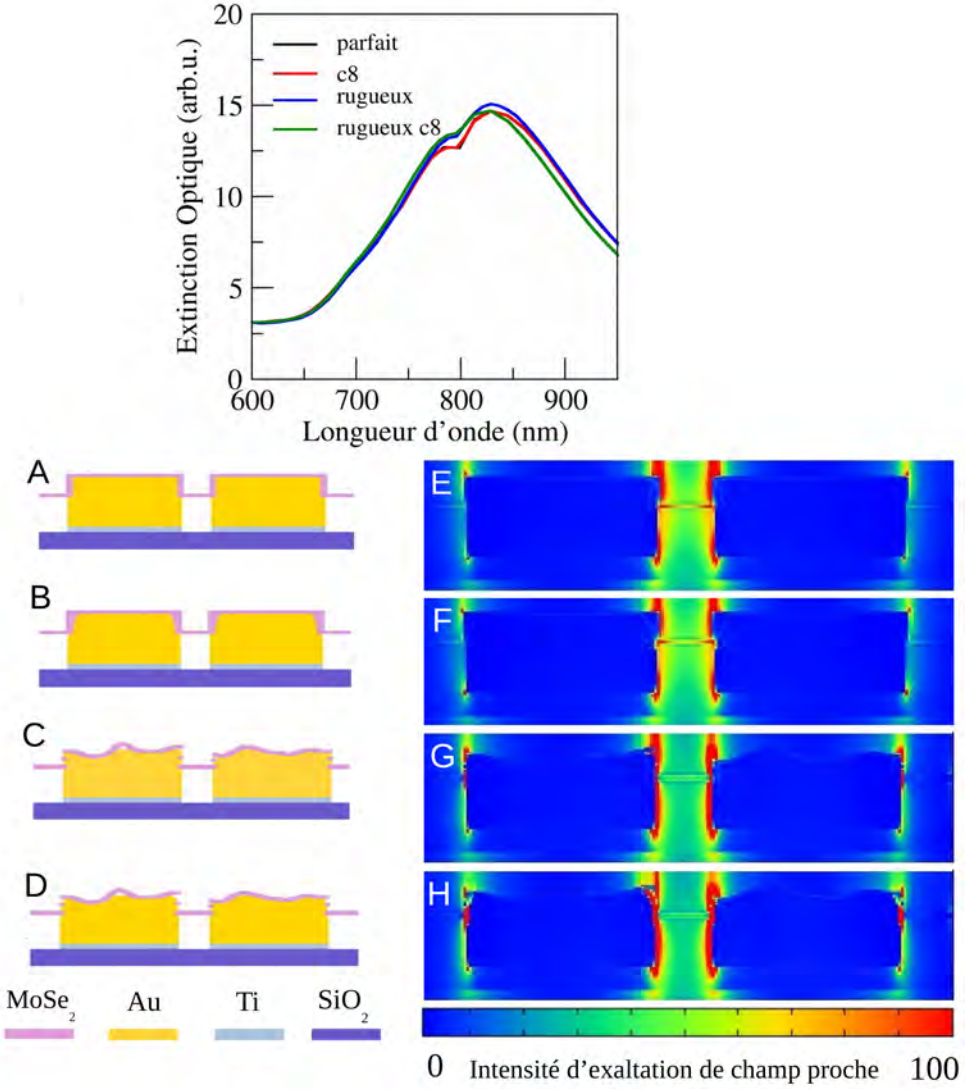

FIGURE 3.10 – Partie haute, spectres d'extinction optique de $MoSe_2$@Au pour différentes topographies de surfaces. A, B, C, D sont les schémas qui illustrent les modèles utilisés dans les simulations numériques DDA. A) : disques parfaits, B) disques avec des bords arrondis avec un rayon de courbure de 8 nm (c8), C) Disques rugueux avec les paramètres de rugosité $\delta = 1nm$, $\sigma rms = 1$, $\xi = 20nm$ D) Disques rugueux avec bords arrondis (rugueux c8). E, F, G, H) Cartes d'intensité du champ proche électrique des systèmes modèles A, B, C, D respectivement. Toutes les cartes sont calculées à 785 nm, la longueur d'onde de l'absorption excitonique.

V Effet du nombre de monocouches

La croissance des couches de TMD par la technique CVD permet d'obtenir des mono-couches de grande surface mais également des multi-couches constituées d'un empilement de plusieurs mono-couches. Il est intéressant d'examiner comment le couplage plasmon-exciton change en fonction du nombre de couches de $MoSe_2$ exposées au champ plasmonique.
La figure 3.11 montre une image optique en champ clair d'un feuillet multicouche de $MoSe_2$. Les différents contrastes optiques correspondent à différentes épaisseurs de couches. Ils sont dus à l'augmentation du coefficient de réflexion optique en fonction du nombre de monocouches. Le feuillet multicouche de la figure 3.11 présente l'avantage d'être à cheval sur les nano-disques d'Au et sur le substrat de SiO_2. Nous avons ainsi une référence indispensable dès qu'il s'agit de mesurer un effet d'exaltation d'un signal optique par exemple. Pour déterminer l'épaisseur de la couche dans chaque région nous avons eu recours à des mesures de spectroscopies de photoluminescence, de diffusion Raman, et d'absorption optique.

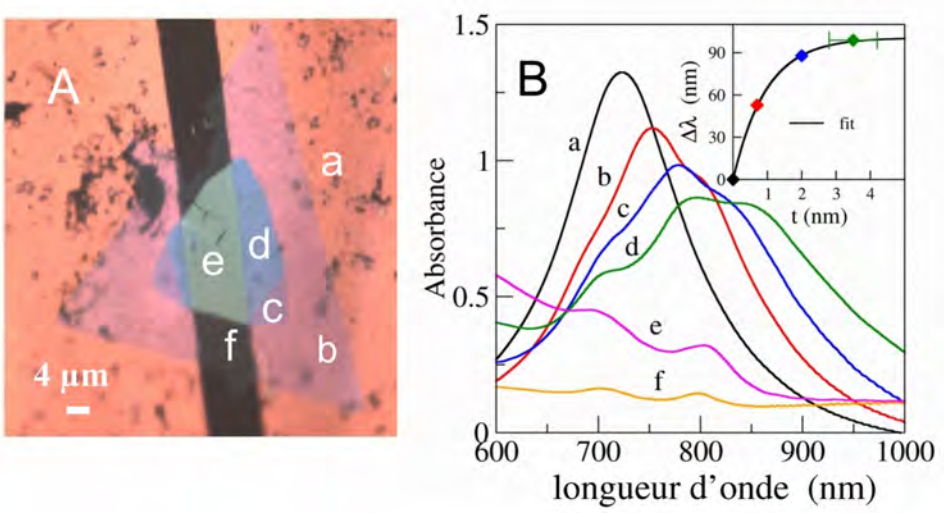

FIGURE 3.11 – A)Image optique en champ clair d'un feuillet multicouche de $MoSe_2$. Les zones a à d sont des feuillets de $MoSe_2$@Au d'épaisseurs différentes, e-f sont des feuillets sur SiO_2. B) Les spectres expérimentaux d'absorbance des différentes zones a-f. L'insert dans B présente le décalage vers le rouge du barycentre de la bande d'absorption par rapport à celle des nano-disques d'Au non recouverts en fonction de l'épaisseur "t" de la couche de $MoSe_2$. Les points colorés sont les barycentres des spectres présentés en B avec les couleurs correspondantes. La courbe noire est un ajustement par la méthode des moindres carrés utilisant l'équation 3.3.

Dans les régions b et f de la figure 3.11A nous avons mesuré une forte émission de photoluminescence typique des monocouches de TMD.
Comme discuté dans le chapitre 1, le décalage vers les basses fréquences du pic de diffusion Raman associé au mode vibrationnel mode A_{1g} est largement utilisé

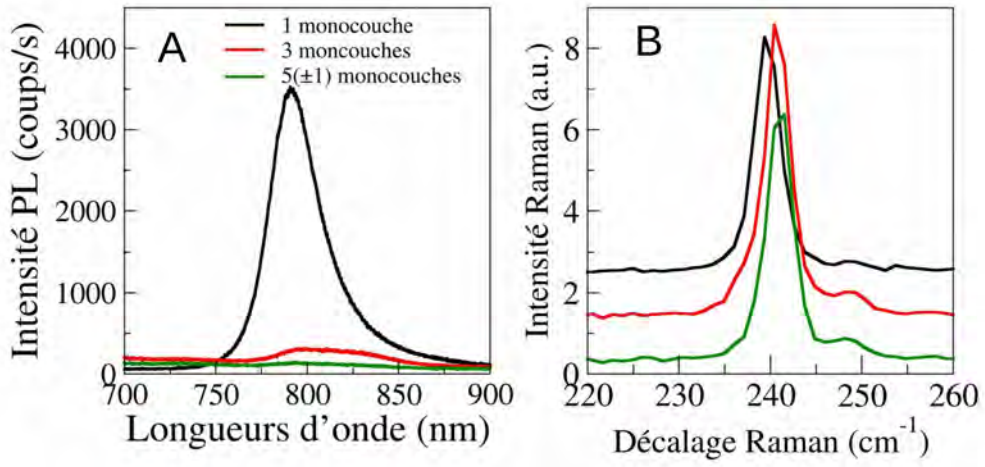

FIGURE 3.12 – A)Spectres de photoluminescence de 1, 3 et 5 ±1 monocouches de $MoSe_2$@Au mesurés, respectivement, dans les régions b, c et d (figure 3.11). B) Spectres de diffusion Raman montrant le mode A_{1g} de 1, 3 et 5 ±1 monocouches de $MoSe_2$@Au mesurés, respectivement, dans les régions, dans les régions b, c et d (figure 3.11). La photoluminescence et la diffusion Raman on été excitées à 532 nm.

dans la bibliographie pour déterminer le nombre de couches dans un feuillet de TMD[24, 25, 26], il est clairement visible (Figure 3.12) sur les spectres des régions (b) et (c). Cependant, cette méthode devient rapidement inexploitable car, au-delà de 4-5 monocouches, le pic Raman du mode A_{1g} retrouve sa position spectrale dans le matériau massif[25]. En s'appuyant sur les calibrations positions spectrales des raies Raman/épaisseur de couche rapportées dans la bibliographie[24] nous pouvons estimer que les épaisseurs dans les régions (b) et (c) sont de 1 et 3 monocouches, respectivement.
Les régions (d) et (e) sont de même épaisseur mais de contraste optique différent car la couche de $MoSe_2$ couvre l'Au dans la région (d) et le SiO_2 dans la région (e) (Figure 3.11).
L'épaisseur de la couche dans la région (e) a été déterminée grâce à la loi de Beer Lambert en supposant que l'intensité de l'absorption optique d'une couche est proportionnelle à son épaisseur et en utilisant l'absorption de la région (f) comme référence (Figure 3.11B). Ainsi en exploitant le rapport des spectres d'absorption (e) et (f) de la Figure 3.11B), nous estimons l'épaisseur de la couche dans les régions (e) et (d) à 5 ± 1 monocouches.

Intéressons nous maintenant à la réponse optique et au couplage plasmon-exciton.

Les nano-disques d'Au non recouverts présentent une résonance plasmon centrée autour de 720 nm (spectre a Figure 3.11B). Comme prévu, un décalage vers le rouge de cette résonance est observé (région a) où l'épaisseur de $MoSe_2$ est d'une monocouche. Ce décalage est de plus en plus prononcé quand l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ augmente (spectres b, c, d Figure 3.11B). Le profil spectral dédoublé autour de la transition excitonique de type A, (vers 800 nm) est observé pour les différentes épaisseurs de couches. La contribution de l'exciton B devient clairement

visible vers 700 nm (spectre d figure 3.11B) pour l'épaisseur la plus plus grande dû au fort décalage de la résonance plasmon-exciton vers le rouge. Notons que l'émission excitonique se décale relativement peu vers le rouge en fonction de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ comme en témoigne les spectres d'émission de photoluminescence de la figure 3.12 A.
Le décalage de la résonance optique du système couplé plasmon-exciton en fonction de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ n'est donc pas imputable aux excitons. Il est dû à l'augmentation de l'indice optique du milieu environnent ressenti par les plasmons de surface des nano-disques d'or. A cause de la largeur spectrale et du profil de la bande d'absorption (Figure 3.11B), la détermination exacte de la longueur d'onde de résonance est difficile. Pour cette raison, nous avons défini le barycentre λ_b de chaque spectre comme

$$\lambda_b = \frac{\sum_i \lambda_i I_i}{\sum_i I_i}$$

tel que, I_i est l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_i. Nous pouvons ainsi quantifier le décalage $\Delta\lambda = \lambda_b - \lambda_0$ vers le rouge des spectres (b), (c) et (d) par rapport à la longueur d'onde de résonance plasmon des nano-disques nus λ_0 (spectre a), $\Delta\lambda$ est représenté en fonction de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ dans l'insert de la figure 3.11B.
Comme déjà suggéré par Jung et al[9], la dépendance du décalage spectral en fonction de l'épaisseur du milieu diélectrique recouvrant des résonateurs plasmoniques peut être décrit par

$$\Delta\lambda = S\Delta n(1 - exp(\frac{-2t}{d})) \tag{3.3}$$

où $\frac{\Delta\lambda}{\Delta n}$ est la sensibilité des nano-disques d'Au en termes de décalage spectral par unité d'indice optique, Δn est la variation de l'indice optique due à la présence du milieu environnent, t est l'épaisseur de ce milieu, ici couche de $MoSe_2$. d représente la distance caractéristique de décroissance du champ proche optique. Le décalage spectral $\Delta\lambda$ est maximum et égal à $S\Delta n$ pour $t >> d$.
Le facteur 2, dans l'exponentielle de l'équation provient du fait que l'absorption optique fait intervenir l'intensité du champ électrique. Dans ce modèle simple, S et d sont des paramètres. Ils sont déterminés ici par un ajustement des valeurs de décalage calculées (Equation3.3) aux valeurs mesurées. Le résultat de cet ajustement est présenté dans la figure 3.11 B.
Comme on peut le constater, l'évolution exponentielle en fonction de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ décrit bien les mesures. Les paramètres obtenus sont $S = 31,7$ nm/riu et $d = 1,9$ nm.
La sensibilité obtenue est comparable aux valeurs reportées dans la littérature pour des nano-disques d'Au[27]. La valeur de d, indique que l'essentiel de l'intensité du champ optique est localisé proche de la surface à une distance de l'ordre de 4 nm (typiquement $2 \times d$) en accord avec les simulations numériques (Figure 3.9). Il est intéressant de noter qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$, certes décale la résonance vers les grandes longueurs d'onde, mais ne creuse par la fenêtre de transparence en accentuant son profil spectral dédoublé. On aurait pu

s'attendre à une augmentation du couplage plasmon-exciton avec le volume de la couche de MoS_2 par exemple. Ce n'est pas le cas et c'est tout à fait normal puisque, on le verra dans la suite, cette interaction est déterminée par le champ électrique local et le moment dipolaire de la transition excitonique tout deux indépendants du volume de la couche.

VI Exaltation de l'Emission de Photoluminescence

Comme le montre les figures 3.1 et 3.11, les échantillons comportent des zones de plusieurs microns de large dans lesquelles le substrat a été volontairement mis à nu avant le report des couches de $MoSe_2$. Ces zones, où la couche de $MoSe_2$ est supportée par le substrat de SiO_2, fournissent une référence pour les signaux optiques, en particulier quand il s'agit de mesurer un facteur d'exaltation.
La figure 3.13A, montre les spectres d'émission mesurés dans les régions a, b, c de la zone encadrée dans la figure 3.1B. On constate clairement que l'émission radiative est nettement plus intense dans la couche de $MoSe_2$ recouvrant les nano-disques d'Au que dans celle reposant sur le substrat de SiO_2.
La figure 3.13B, montre une carte du facteur d'exaltation de l'émission défini

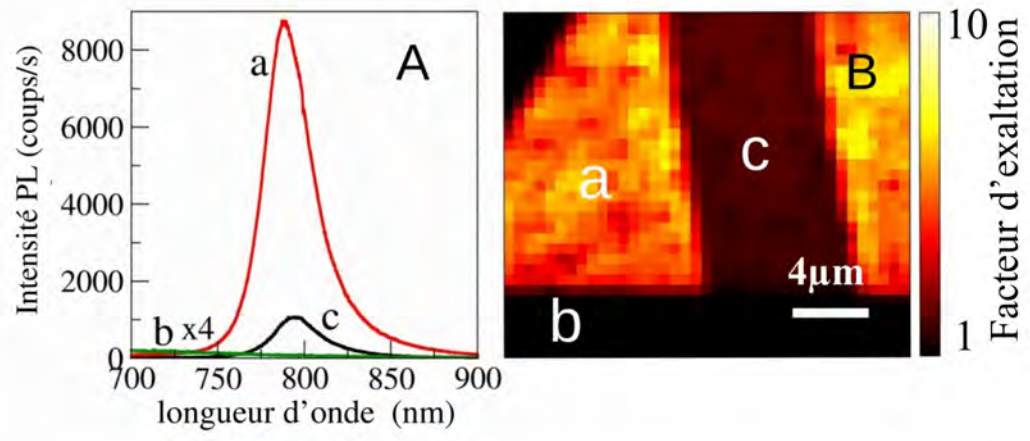

FIGURE 3.13 – A) Spectres de Photomuminescence enregistrés dans les régions a, b et c correspondant, respectivement, à $MoSe_2$@Au, $MoSe_2$@ SiO_2 et Au non recouvert. B) Carte du facteur d'exaltation de l'émission de photoluminescence de la zone encadrée en blanc dans l'image optique de la figure 3.1B. La luminescence est excitée à 532 nm et recueillie à travers un objectif×100. La taille d'un pixel de l'image est $500 \times 500\ nm^2$.

comme le rapport des maxima intensités de photoluminescence dans la couche de $MoSe_2$@Au et de $MoSe_2$@SiO_2. Il est de l'ordre de 5 en moyenne et peut atteindre un facteur 10 à certains endroits. Ces fluctuations locales du facteur d'exaltation peuvent s'expliquer d'une part par la présence de défauts structuraux dans la couche

de $MoSe_2$ (défauts d'empilement, dislocations) responsables de recombinaisons non radiatives et donc d'une atténuation du signal de photoluminescence, et d'autre part par l'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$. En effet, si dans son ensemble elle fait une mono-couche d'épaisseur, localement elle peut comporter des "ilots" de deux ou trois monocouches dont le signal de photoluminescence est bien plus faible, ce qui a pour effet d'atténuer le signal moyen dans la tache de focalisation du laser d'excitation. Ces fluctuations locales d'épaisseurs sont bien à l'échelle de quelques centaines de nanomètres. A cette échelle, les fluctuations de la distance entre les disques peuvent jouer (figure AFM annexe)un rôle également. Comme le montrent les images AFM de la figure 5.14 (voir l'annexe de ce chapitre).
L'exaltation de l'émission de photoluminescence est due au couplage plasmon-exciton mais vu côté processus d'émission radiative cette fois-ci. En effet, la résonance plasmonique des nano-disques est accordée à l'émission radiative des excitons A de $MoSe_2$. La densité d'états optiques finaux disponibles pour cette émission est donc grandement exaltée. Dans le cas du couplage plasmon-exciton faible, cette exaltation peut être décrite par la règle d'or de Fermi. Cependant, comme le montre la figure 3.13, le facteur d'exaltation mesuré reste bien en dessous de l'exaltation du champ électrique local dont l'intensité atteint un facteur 100, voire plus, par endroits d'après les simulations numériques (Figure 3.9 et 3.10). Outre les facteurs invoqués plus haut inhérents à la couche de $MoSe_2$, plusieurs autres facteurs limitatifs peuvent être invoqués : (i) pour des distances résonateur plasmonique/émetteur très faibles (en dessous du nanomètre) un phénomène de quenching de l'émission radiative, dû à la réabsorption du photon émis par la particule métallique, peut avoir lieu[28] (ii) un phénomène de transfert des porteurs photo-générés de la couche de $MoSe_2$ vers le métal peut conduire à une atténuation de l'émission excitonique. Ce phénomène sera abordé en détail dans le chapitre 5 (iii) même si l'excitation optique (à 532 nm) est non résonante avec la bande d'absorption, dont le maximum est autour de 800 nm, un échauffement des nano-disques d'Au est possible vu la très forte localisation (moins de $1\mu m^2$ de tache focale) et donc les très fortes intensités de la ser d'excitation (de l'ordre 10^5 W/cm^2).

VII Modélisation de l'interaction plasmon-exciton, approche quantique

Le modèle phénoménologique des deux oscillateurs couplés permet d'extraire l'énergie d'interaction plasmon-exciton des spectres expérimentaux d'extinction optique. D'autre part, les simulations numériques permettent de calculer le champ électro-magnétique local et reproduisent de façon satisfaisante les spectres optiques en champ lointain. Nous sommes donc tentés de décrire l'interaction plasmon-exciton à l'échelle microscopique en utilisant le champ électro-magnétique local issus des simulations numériques et le moment dipolaire de la transition excitonique qu'on peut approcher par la durée de vie radiative des excitons.

Nous considérons le moment dipolaire d_{ex} de la transition excitonique en inter-

action avec un mode μ du champ électro-magnétique. On notera $E_\mu(r)$ l'opérateur champ électrique associé au mode ţ. Nous allons quantifier le champ électromagnétique afin de déterminer l'amplitude absolue (en V/m) du champ électrique local et donc de son interaction avec le dipôle émetteur. Dans l'approximation dipolaire électrique, Le hamiltonien d'interaction dipole-champ électrique s'écrit :

$$\hbar g(r) = -d_{ex} \cdot E_\mu(r) \tag{3.4}$$

Nous considérons que l'exciton et le moment dipolaire de transition associé est délocalisé sur toute la couche de $MoSe_2$. Dans la suite, nous reconsidérerons cette hypothèse et discuterons l'impact d'une localisation éventuelle des excitons.
Le moment dipolaire excitonique d_{ex} est relié à la durée de vie radiative $\tau(r)$ pour laquelle des estimations sont disponibles dans la bibliographie soit à partir de calculs de structures de bandes électroniques par des méthodes DFT (density functional theory) soit à partir de mesures utilisant des techniques optiques résolues en temps. Ainsi la relation d'Einstein permet de faire le lien entre d_{ex} et $\tau(r)$.[29, 30, 31]

$$d_{ex}(T) = \sqrt{\tau_{R^{-1}(T)} \frac{3\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar^4}{E_{ex}^3(T) n_{MoSe_2}}} \tag{3.5}$$

où $E_{ex}(T)$ et $\tau_R(T)$ sont, respectivement, les énergies de l'exciton et sa durée de vie radiative à une température T donnée, et n_{MoSe_2} est l'indice optique de la couche de $MoSe_2$ dans la quelle se trouve le dipôle.
La dépendance en température de la durée de vie radiative est donnée par

$$\tau_R(T) = \tau_R(0) \frac{3}{4} \left(\frac{E_{ex}(0)^2}{3Mc^2} \right)^{-1} k_B T \tag{3.6}$$

où $E_{ex}(0)$ et $\tau_R(0)$ sont la durée de vie radiative et l'énergie de l'exciton à $0K$, Mc^2 est l'énergie de masse de l'exciton avec $M = m_e + m_h$.

Les durées de vie radiative de l'exciton ont été mesurées par plusieurs groupes [29, 30, 31, 32, 33]. Les valeurs présentent un écart important entre elles. Par exemple, par spectroscopie de la photoluminescence résolue en temps, Robert et al[29] ont mesuré une durée de vie radiative de l'exciton $\tau_R(7K) = 1{,}8\ ps$ dans une monocouche atomique de $MoSe_2$. Jakubczyk et al[31] ont trouvé une valeur de $\tau_R(6K) = 390\ fs$ en utilisant la technique de mélange à quatre ondes. Par ailleurs, les calculs DFT incluant les états excités permettent d'estimer la durée de vie radiative de l'exciton. Ainsi, Palummo et al[30] obtiennent $\tau_R(0) = 240$ fs correspondant à $\tau_R(300K) = 380\ ps$.
Dans un premier temps, nous utilisons cette valeur théorique de $\tau(0)$ dans l'équation3.5, puis nous la discuterons, à la lumière de la comparaison calculs/mesures, l'énergie d'interaction plasmon-exciton.
Avec $\tau_R(0)$= 240 fs nous obtenons une valeur du moment dipolaire d_{ex}=31 *Debye* à 300K (équation3.5). Cette valeur peut sembler grande ; elle est en fait comparable à celles mesurées pour des transitions excitoniques confinées dans des boites

quantiques de semi-conducteurs qui atteignent 75 Debye[34], en bon accord avec les modèles théoriques[35].
Nous avons montré plus haut que les simulations numériques, basées sur le système modèle du dimère de disques (140 nm de diamètre, séparés de 45 nm) recouvert d'une couche de $MoSe_2$ quasi-conforme suspendue dans l'espace inter-disques, permettent de reproduire assez bien la longueur d'onde, la largeur et le profil spectral des résonances optiques observées expérimentalement.
Les simulations numériques permettent d'accéder également à l'exaltation du champ électro-magnétique par rapport au champ incident ; une fois cette exaltation calculée, nous procédons à la normalisation du champ électro-magnétique suivant la méthode de quantification présentée au chapitre 2, ce qui permet d'obtenir un champ électrique $E_\mu(r)$ en V/m et donc d'évaluer l'énergie d'interaction dipôle-champ $\hbar g(r)$ (équation3.4). Nous considérons donc le peuplement d'un mode de ce champ par un quantum d'excitation issu de l'émission radiative du dipôle excitonique de la couche de $MoSe_2$. Cette émission est maximale autour de 800 nm dans $MoSe_2$, et c'est donc à cette longueur d'onde que nous calculons le champ électro-magnétique. Nos simulations numériques englobent à la fois les nano-disques métalliques et la couche de $MoSe_2$ (ainsi que le substrat) ; nous générons donc un champ électro-magnétique hybride plasmon-exciton. La figure 3.14 montre la distribution spatiale de l'énergie

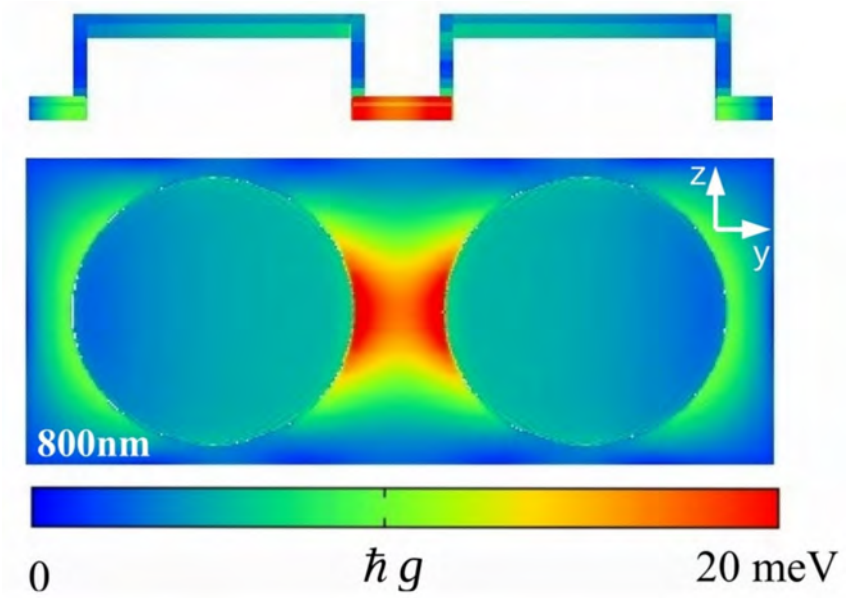

FIGURE 3.14 – Distribution spatiale de l'énergie d'interaction dipole-champ dans une mono-couche de $MoSe_2$ recouvrant de façon quasi-conforme un dimère de disques (système modèle décrit dans la figure 3.6). Le calcul est effectué à 800 nm (émission de l'exciton A) et pour un moment dipolaire de transition d_{ex}= 31 Debye. Le champ électrique et le dipôle sont parallèles à l'axe de dimère.

d'interaction plasmon-exciton générée en utilisant, dans l'équation3.4, le champ électrique $E_\mu(r)$ simulé et normalisé ainsi que le moment dipolaire de transition d_{ex}= 31

Debye à température ambiante. Comme attendu, l'interaction est localisée essentiellement dans l'espace entre les disques là où le champ électrique est maximal (figure 3.9). Elle atteint 20 meV d'énergie entre les disques et 5 à 10 meV ailleurs. Dans l'équation3.4, le moment dipolaire excitonique est supposé délocalisé sur l'ensemble de la couche de $MoSe_2$. L'énergie d'interaction plasmon-exciton est donc obtenue en moyennant la distribution de la figure 3.14 sur toute la couche de $MoSe_2$. Nous obtenons ainsi $\langle \hbar g \rangle_{S_{MoSe_2}} = 5.3meV$. Cette valeur est un ordre de grandeur en dessous de $\hbar g = 45 \pm 5$ meV , obtenu en comparant modèle analytique des deux oscillateurs couplés et simulations numériques DDA (Figure 3.7) et qui est en bon accord avec avec $\hbar g = 43 \pm 5$ meV extrait des spectres expérimentaux figure 3.5.
Cette différence peut avoir deux origines : (i) une sous estimation du moment dipolaire de la transition excitonique. Rappelons que nous avons utilisé la valeur théorique $\tau_R(0) = 240$ fs[30] dans l'équation3.5. Cette valeur est calculée pour une couche de $MoSe_2$ parfaite et suspendue et ne prend pas compte les effets de défauts, qui peuvent donner lieu à la localisation excitonique, ni celle du substrat qui la supporte (écrantage, transfert de charges,..). Nous reconsidérerons plus loin la valeur $\tau_R(0)$ à la lumière des données supplémentaires apportées par l'étude en température.
(ii) Les spectres d'extinction optique simulés numériquement décrivent assez bien les spectres expérimentaux. Nous pouvons donc être confiant dans le calcul du champ local. Cependant, le champ E_μ dans l'équation3.4 est le champ microscopique qui se couple au dipôle. La méthode de simulation numérique DDA retourne en résultat le champ macroscopique ; nous avons donc utilisé une correction Clausius-Mossotti pour estimer le champs microscopique ressenti par le dipôle de transition. Cette correction doit être reconsidérée dans le cas des matériaux bidimensionnels comme le graphène ou les TMDs.

VIII Étude en température de l'interaction plasmon-exciton

VIII.1 Étude expérimentale, analytique

Comme le montre l'équation3.5, le moment dipolaire de l'exciton d_{ex} dépend de la température à travers sa durée de vie radiative $\tau_R(T)$. L'interaction plasmon-exciton peut donc servir de sonde de la durée de vie excitonique et de son évolution en fonction de la température. La figure 3.15 présente les spectres d'extinction optique ainsi que les spectres d'émission de la photoluminescence de l'échantillon $MoSe_2$@Au1 en fonction de la température. On remarque clairement (Figure 3.15) que le minium d'extinction à la longueur d'onde de transparence partielle, se décale vers le bleu quand la température diminue, comme la longueur d'onde d'émission de l'exciton A. La longueur d'onde du minimum d'extinction correspond au maximum d'absorption excitonique ; il est donc compréhensible qu'elle suive une évolution en température similaire à celle de la longueur d'onde d'émission excitonique. Cependant, les énergies d'absorption et d'émission sont légèrement décalées comme le montre la figure

3.15C. Dans cette figure sont également tracées les évolutions théoriques des énergies d'absorption et d'émission ; celles-ci sont obtenues par ajustement d'un modèle de couplage électron-phonons largement utilisé dans la bibliographie pour décrire l'évolution en température des énergies de transitions optiques dans les matériaux semiconducteurs.

$$E_{ext}(T) = E_{ext}(0) - S\langle\hbar\omega\rangle\left[coth\left(\frac{\langle\hbar\omega\rangle}{2k_BT}\right) - 1\right] \tag{3.7}$$

où $E_{ext}(0)$ est l'énergie excitonique (dans notre cas) à 0K, S est une constante sans dimension qui correspond au couplage exciton-phonons et $\langle\hbar\omega\rangle$ est une moyenne des énergies des phonons optiques.
En ajustant les énergies calculées avec l'équation3.7 à celles mesurées pour le pic d'émission de photoluminescence on obtient $E_{ext}(0) = 1{,}626$ eV, $S = 3{,}1$ et $\langle\hbar\omega\rangle = 44{,}8$ meV. La même procédure avec les valeurs mesurées pour la longueur d'onde de transparence donne pour l'énergie d'absorption excitonique $E_{ex}(0)$=1,633 eV, qui est 7 meV plus grande que l'énergie d'émission à 0K. Ce décalage spectral entre émission et absorption est appelé "Stokes shift"[36, 37, 38] est identifié à une énergie de localisation.
En effet, dans les semi-conducteurs à gap direct il est souvent dû au désordre (dislocations, impureté, fluctuations de contraintes) qui conduit à la formation d'états localisés ; à basse température, l'émission radiative provient essentiellement des états occupés de plus basses énergies. A température ambiante, l'énergie thermique K_BT est de 25 meV, c.a.d 4 fois supérieure à l'énergie de localisation de 7 meV. Les états localisés sont donc dépeuplés thermiquement ce qui a pour effet de gommer la différence entre énergies d'émission et d'absorption comme on peut le voir sur la figure 3.15C. Cela veut aussi dire que les effets de localisation excitonique ne devraient pas influencer le couplage plasmon-exciton à température ambiante.
Comme le montre la Figure 3.15A, les spectres calculés avec le modèle des deux oscillateurs couplés et ajustés aux spectres d'extinction mesurés décrivent bien le profil spectral de la résonance à toutes les températures. Comme discuté plus haut (Figure 3.5), les seuls paramètres ajustables du modèle sont l'énergie du plasmon $\hbar\omega_{sp}$ et l'énergie d'interaction plasmon-exciton $\hbar g$. L' énergie et l'amortissement de la transition excitonique $\hbar\omega_{ex}$ et $\hbar\gamma_{ex}$ sont extraits des spectres de PL mesurés à chaque température (figure 3.15B), ce faisant on néglige le faible "Stokes shift" entre absorption et émission discuté plus haut. L'amortissement de la résonance plasmon de surface $\hbar\gamma_{sp}$ des disques est susceptible de varier en fonction de la température. Afin de vérifier cette dépendance éventuelle nous avons mesuré l'extinction optique des nano-disques d'Au, non recouverts, à différentes températures. La figure 3.16 montre que $\hbar\gamma_{sp}$ est constant autour de 295 meV (dans la gamme de température explorée) ; cette valeur a donc été fixée dans le modèle des deux oscillateurs couplés.

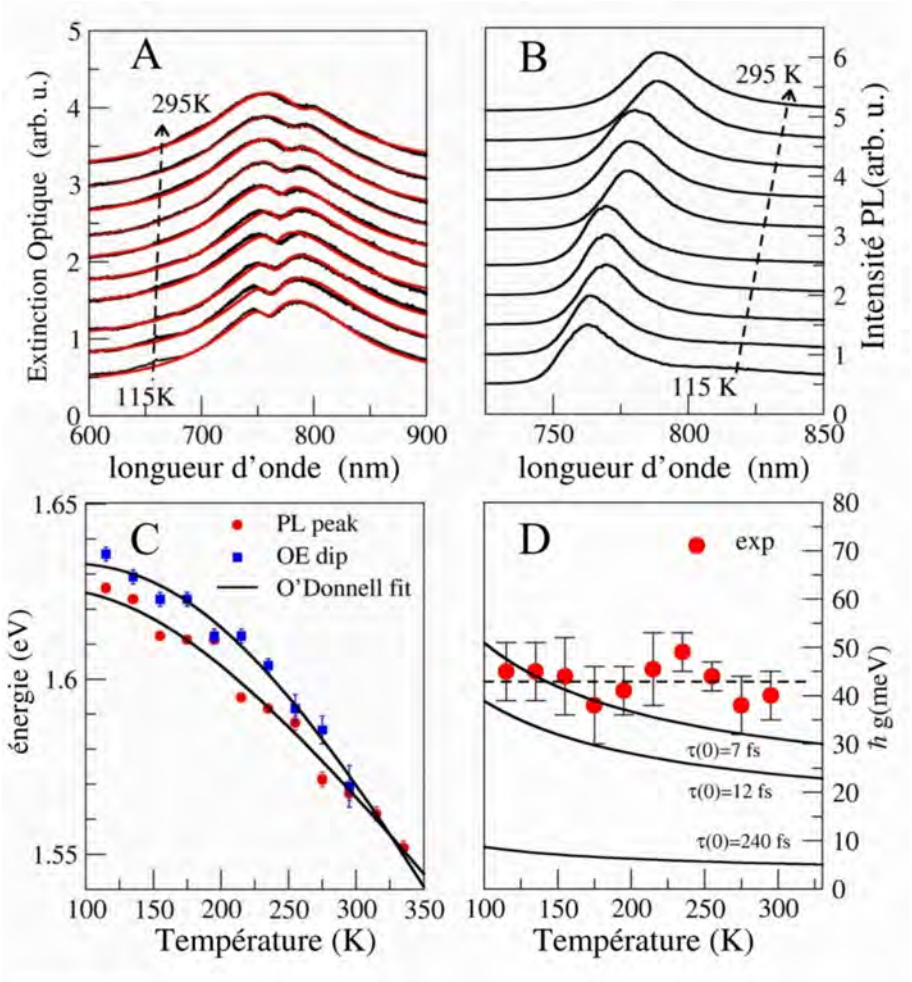

FIGURE 3.15 – A) Spectres d'absorption optique de $MoSe_2$@Au, mesurés (trait noir) à des températures allant de 115K à 295K , et spectres ajustés du modèle des deux oscillateurs couplés (traits rouges). B) Spectres de photoluminescence de $MoSe_2$@Au de 115 K à 295 K. C) Dépendance en température des longueurs d'onde d'émission de photoluminescence (point rouge) et du minimum d'extinction correspondant à la transparence partielle (point bleus). D) Dépendance en température de l'énergie de couplage plasmon-exciton dans $MoSe_2$@Au (points rouges) extraite de la comparaison mesures/calculs en A. Le trait horizontal discontinu est un guide pointant la valeur moyenne de l'énergie d'interaction en fonction de la température (42 meV). Les courbes en traits continus montrent les variations théoriques de l'énergie d'interaction en fonction de la température calculées avec les valeurs(($\tau_R(0)$ = 240 fs correspondant à $\tau_R(300K)$ = 380 ps)[30], de ($\tau_R(0)$ =12 fs correspondant à $\tau_R(6K)$ = 390 fs)[31] et ($\tau_R(0)$ =7 fs correspondant à $\tau_R(6K)$ =220 fs).

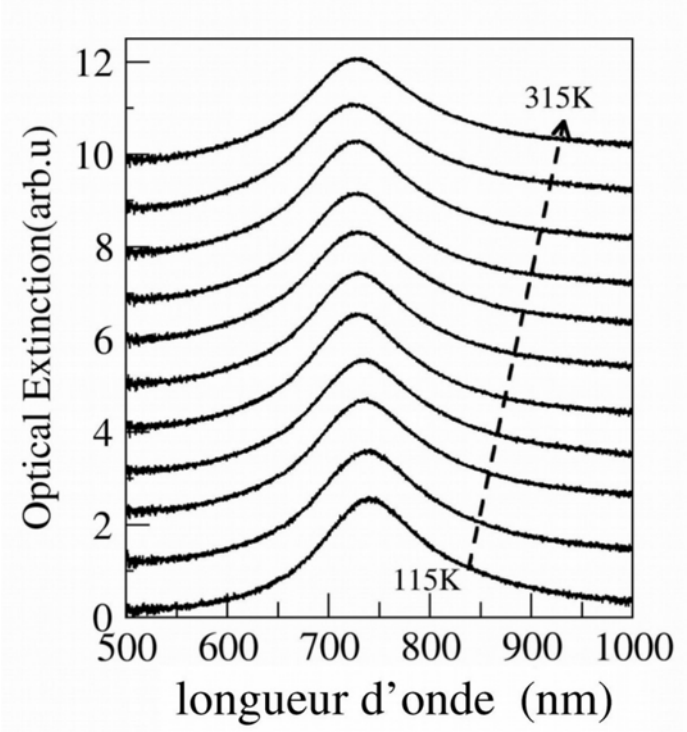

FIGURE 3.16 – dépendance en température de la résonance plasmon de surface des nano-disques d'Au non recouverts dans la gamme $115 - 315$ K (pas de $20K$)

T (K)	$\hbar\omega_{sp}(eV)$	$\hbar\omega_{ex}(eV)$	$\hbar\gamma_{ex}$(meV)	$\hbar g$(meV)	$\Delta g(meV)$
115	1.5975	1.6357	40	45	6
135	1.5893	1.6292	34	45	6
155	1.5913	1.6228	33.5	44	8
175	1.6057	1.6228	31.4	38	8
195	1.5975	1.6123	31.4	41	5
215	1.6141	1.6123	34.8	45.5	7.5
235	1.6162	1.6039	34.8	49	4
255	1.6247	1.5916	40	44	3
275	1.6225	1.5855	37.8	38	6
295	1.6268	1.5694	39.6	40	5

TABLE 3.1 – paramètres utilisés pour l'ajustement des spectres calculés en utilisant le modèle des deux oscillateur couplés aux spectres d'extinction optiques mesurés aux différentes températures

L'ensemble des paramètres ajustés est donné dans la Table 3.1. Nous y avons également reporté une estimation de l'incertitude sur l'énergie d'interaction plasmon-exciton extraite grâce à la procédure d'ajustement.

La figure 3.15D montre la variation de l'énergie d'interaction $\hbar g$, extraite de la comparaison calculs/mesures (Figure 3.15A), en fonction de la température. Elle est relativement constante et vaut en moyenne 42 meV. Elle est près de 3.5 fois plus petite que l'énergie de couplage critique séparant les régimes Fano et Rabi ($\hbar g_c$ qui est de l'ordre de 165 meV). Le couplage est donc bien dans le régime Fano dans tout l'intervalle de températures exploré. Nous allons maintenant analyser plus en détail ces données à la lumière de la variation en température attendue pour la durée radiative de l'exciton décrite par l'équation3.5.

VIII.2 Étude théorique

Nous avons utilisé le modèle théorique présenté dans la section VII pour tracer la variation théorique de l'énergie d'interaction plasmon-exciton en fonction de la température (Figure 3.15D). Nous avons considéré seulement la dépendance en température du moment dipolaire de transition. En effet, on peut s'attendre aussi à une variation du champ électro-magnétique local due à une variation de l'indice optique de $MoSe_2$ en fonction de la température. Mais jusqu'à présent aucune donnée, issue par exemple de la spectroscopie d'ellipsométrie, n'a été publiée à ce sujet. Nous avons donc utilisé l'indice optique de $MoSe_2$ à l'ambiante dans les simulations numériques du champ électro-magnétique.
La figure 3.15D présente plusieurs courbes de $\hbar g$ en fonction de la température, calculées avec plusieurs valeurs de la durée de vie radiative $\tau_R(0)$. Elles décroissent en $\frac{1}{\sqrt{T}}$ comme le moment dipolaire de la transition (équation3.5), si l'on néglige la faible variation de l'énergie $E_{ex}(T)$ de l'exciton.

Pour un $\tau_R(0) = 240$ fs[30] (correspondant à $\tau_R(300K) = 380$ ps), l'énergie d'interaction plasmon-exciton $\hbar g$ est près d'un ordre de grandeur plus faible que les valeurs mesurées comme signalé plus haut. Pour $\tau_R(0) = 12$ fs (correspondant à $\tau_R(6K)$ =390 fs mesurée par Jakubczyk et al[31], les valeurs calculées de $\hbar g$ sont plus proches des valeurs expérimentales, avec une différence de 35% de différence en moyenne.
Avec $\tau_R(0) = 7$ fs nous obtenons un accord satisfaisant avec une différence moyenne de 13.5 % entre les valeurs calculées et expérimentales ; $\tau_R(0) = 7$ fs correspond à $\tau_R(6K)$= 220 fs (équation3.6), une valeur comparable à $\tau_R(6K)$= 390 fs mesurée par Jakubczyk et al[31].
Plusieurs effets peuvent expliquer l'écart résiduel (de 13.5%) entre les valeurs calculées et extraites des spectres d'extinction optique : (i) la dépendance en température du moment dipolaire de la transition excitonique, donnée par l'équation.5, repose sur l'hypothèse d'excitons libres/délocalisés dont la dispersion en énergie est parabolique [30]. Les effets de désordre liés à des défauts de la couche de $MoSe_2$ et à la rugosité des nano-disques d'Au peuvent affecter cette dispersion et conduire à une localisation des états excitoniques, même si on l'a vu plus haut le "Stokes shift" reste relativement modéré (7 meV). Dans cette hypothèse la variation du moment dipolaire de la transition n'a plus raison de suivre la loi en $\frac{1}{\sqrt{T}}$ (ii) dans la figure 3.15 A on voit bien l'inversion du rapport des maxima d'intensité du spectre d'extinction en fonction de la température ; il est égal à 1 autour de 225 K. Ce changement est dû au décalage entre transitions plasmonique et excitonique, la résonance entre les deux transitions est autour de 225 K. A cette température, on constate d'ailleurs un creusement du minium d'extinction dû à l'augmentation de l'interaction plasmon-exciton qui se reflète dans le léger maximum qu'on peut voir sur l'évolution des valeurs expérimentales en fonction de la température. Dans nos simulations numériques le champ électro-magnétique est généré à la longueur de la transition excitonique. Celle-ci est autour de 800 nm à l'ambiante. Nous avons gardé le champ calculé pour cette longueur d'onde dans l'équation 3.4 quelque soit la température. Un meilleur accord entre résonances plasmonique et excitonique veut aussi dire que le dipôle de transition voit un champ électrique local plus fort et donc un couplage plasmon-exciton plus important. La prise en compte de la variation de l'indice optique de $MoSe_2$ (monocouche) en fonction de la température devrait permettre de rendre compte de cet effet et du maximum vers 225 K observé dans l'évolution de l'énergie d'interaction plasmon-exciton en fonction de la température.

IX Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'interaction exciton-plasmon, dans les structures hybrides $MoSe_2$ sur nano-disques d'or, aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. Des couches de $MoSe_2$ ont été élaborées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et ensuite transférées sur les nano-disques. Ces derniers ont été réalisés par la technique de "nanosphere lithography" et conçus de telle manière

que l'absorption de leurs plasmons de surface coïncide avec la transition excitonique de $MoSe_2$. L'étude par microscopie à force atomique (AFM) a montré que la couche de $MoSe_2$ est suspendue dans l'espace inter-disques.

Les mesures d'absorption optique révèlent un décalage vers le rouge de la résonance optique de $MoSe_2$@Au par rapport à la résonance plasmon de surface des disques nus. Ce décalage fait coïncider résonances plasmonique et excitonique engendrant ainsi une interaction efficace entre plasmon et exciton ; celle-ci se traduit par une interférence destructive entre les deux types de résonances à l'origine d'un minium d'absorption et donc d'une transparence optique partielle. Le profil spectral de la resonance hybride plasmon-exciton a été analysé en utilisant un modèle analytique simple de deux oscillateurs couplés. Les spectres ainsi calculés reproduisent bien les profils observés expérimentalement et l'ajustement des paramètres permet d'extraire l'énergie d'interaction plasmon-exciton. Nous nous sommes attachés à minimiser le nombre de paramètres ajustables du modèle en nous appuyant sur les données de photoluminescence de couches de $MoSe_2$ de référence et d'absorption des nano-disques d'Au nus. En comparant énergie d'interaction plasmon-exciton et amortissements des résonances nous avons clairement montré que le régime d'interaction est de type Fano

L'interprétation des données expérimentales grâce au modèle analytique a été complétée par des simulations numériques des spectres de résonances plasmon-exciton et de la distribution spatiale du champ proche optique associé. Pour cela, un système modèle reproduisant le plus fidèlement possible les caractéristiques des échantillons étudiés, à été introduit. Il nous a permis de discuter les effets de conformation de la couche de $MoSe_2$, d'interaction entre les disques, de forme et de rugosité des disques.

Nous avons également étudié les propriétés d'émission radiative du système hybride $MoSe_2$@Au. La cartographie point par point de la photoluminescence a montré une exaltation de l'intensité de la photoluminescence des couches de $MoSe_2$@Au qui est interprétée, grâce aux simulations numériques, en termes d'augmentation de la densité locale d'états optiques de localisation du champs électrique dans l'espace séparant les disques. Le modèle numérique permet de décrire l'interaction électromagnétique entre les nano-disques métalliques et la couche de TMD mais ne fournit pas directement l'énergie d'interaction entre ces deux types d'excitations. Il est, de ce point de vue, limité pour la comparaison avec les énergies extraites des données expérimentales.

Afin de faire le lien entre simulations numériques et expérience nous avons introduit un modèle basé sur l'interaction dipole-champ. En reliant moment dipolaire de transition excitonique et durée de vie radiative, et en s'appuyant sur les simulations numériques du champ proche optique, nous avons pu estimer l'énergie d'interaction plasmon-exciton dans le système modèle $MoSe_2$@Au. Nous avons mené une étude en température qui a montré une faible dépendance de l'énergie d'interaction à la température. La comparaison entre les valeurs calculées, grâce au modèle d'interaction dipole-champ, et les valeurs extraites des spectres optiques, grâce au modèle à deux oscillateurs couplés, a permis de sonder l'amplitude du moment dipolaire de transition et la durée de vie radiative de l'exciton.

annexe

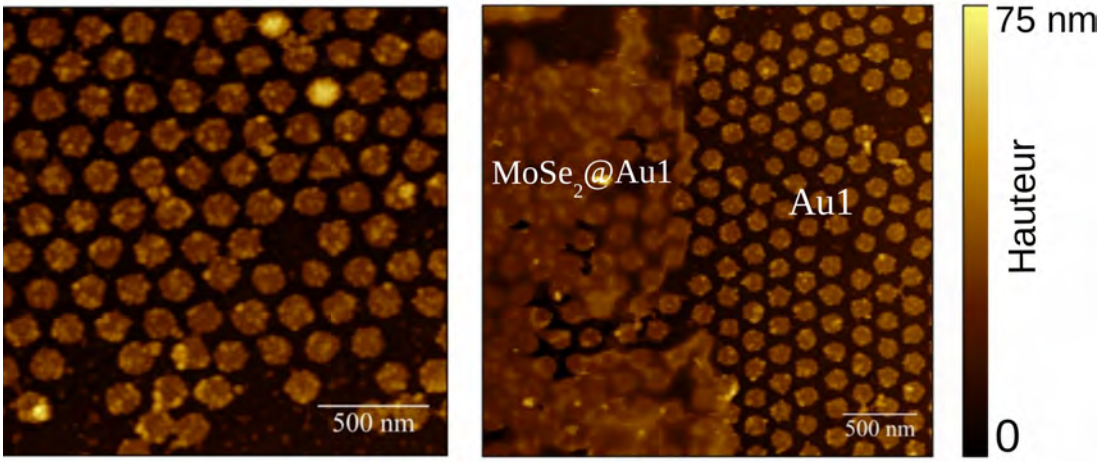

FIGURE 3.17 – Images AFM du réseau de nanodisques Au1, mettant en évidence la rugosité de leurs surfaces et les fluctuations de leurs séparations. Les disques font 140 nm de diamètre et sont séparés de 45 nm. L'image à gauche présente des disques nus, et l'image à droite présente une zone couverte en partie par une couche de $MoSe_2$.

Références

[1] H. ZHANG, *ACS Nano* **9**, 9451 (2015).

[2] B. LEE, J. PARK, G. H. HAN, H.-S. EE, C. H. NAYLOR, W. LIU, A. C. JOHNSON, and R. AGARWAL, *Nano Letters* **15**, 3646 (2015).

[3] W. LIU, B. LEE, C. H. NAYLOR, H.-S. EE, J. PARK, A. T. C. JOHNSON, and R. AGARWAL, *Nano Letters* **16**, 1262 (2016).

[4] S. WANG, S. LI, T. CHERVY, A. SHALABNEY, S. AZZINI, E. ORGIU, J. A. HUTCHISON, C. GENET, P. SAMORÃŇ, and T. W. EBBESEN, *Nano Letters* **16**, 4368 (2016).

[5] J. CUADRA, D. G. BARANOV, M. WERSÃĎLL, R. VERRE, T. J. ANTOSIEWICZ, and T. SHEGAI, *arXiv :1703.07873 [cond-mat, physics :physics]* (2017).

[6] X. LIU, T. GALFSKY, Z. SUN, F. XIA, E.-C. LIN, Y.-H. LEE, S. KÃŁNA-COHEN, and V. M. MENON, *Nature Photonics* **9**, 30 (2014).

[7] V. HÃĎFELE, A. TRÃIJGLER, U. HOHENESTER, A. HOHENAU, A. LEITNER, and J. R. KRENN, *Optics Express* **23**, 10293 (2015).

[8] H. CHEN, X. KOU, Z. YANG, W. NI, and J. WANG, *Langmuir* **24**, 5233 (2008).

[9] L. S. JUNG, C. T. CAMPBELL, T. M. CHINOWSKY, M. N. MAR, and S. S. YEE, *Langmuir* **14**, 5636 (1998).

[10] H.-L. LIU, C.-C. SHEN, S.-H. SU, C.-L. HSU, M.-Y. LI, and L.-J. LI, *Applied Physics Letters* **105**, 201905 (2014).

[11] K. A. Willets and R. P. V. Duyne, *Annual Review of Physical Chemistry* **58**, 267 (2007), PMID : 17067281.

[12] L. Tong, H. Wei, S. Zhang, and H. Xu, *Sensors (Basel, Switzerland)* **14**, 7959 (2014).

[13] D. Kozawa, R. Kumar, A. Carvalho, K. Kumar Amara, W. Zhao, S. Wang, M. Toh, R. M. Ribeiro, A. H. Castro Neto, K. Matsuda, and G. Eda, *Nature Communications* **5** (2014).

[14] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, and Z.-X. Shen, *Nature Nanotechnology* **9**, 111 (2013).

[15] X. Wu, S. K. Gray, and M. Pelton, *Optics express* **18**, 23633 (2010).

[16] K. Santhosh, O. Bitton, L. Chuntonov, and G. Haran, *Nature Communications* **7**, ncomms11823 (2016).

[17] B. G. DeLacy, O. D. Miller, C. W. Hsu, Z. Zander, S. Lacey, R. Yagloski, A. W. Fountain, E. Valdes, E. Anquillare, M. SoljaÄĐiĆĞ, S. G. Johnson, and J. D. Joannopoulos, *Nano Letters* **15**, 2588 (2015).

[18] N. T. Fofang, T.-H. Park, O. Neumann, N. A. Mirin, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Letters* **8**, 3481 (2008).

[19] W. Zhao, S. Wang, B. Liu, I. Verzhbitskiy, S. Li, F. Giustiniano, D. Kozawa, K. P. Loh, K. Matsuda, K. Okamoto, R. F. Oulton, and G. Eda, *Advanced Materials* **28**, 2709 (2016).

[20] D. Grasseschi, F. S. Lima, M. Nakamura, and H. E. Toma, *Micron* **69**, 15 (2015).

[21] L. Aigouy, P. Prieto, A. Vitrey, J. Anguita, A. Cebollada, M. U. GonzÃąlez, A. GarcÃĐa-MartÃĐn, J. LabÃŁguerie-EgÃŀa, and M. Mortier, *Journal of Applied Physics* **110**, 044308 (2011).

[22] C. L. C. Smith, N. Stenger, A. Kristensen, N. A. Mortensen, and S. I. Bozhevolnyi, *Nanoscale* **7**, 9355 (2015).

[23] P. S. Popp, J. F. Herrmann, E.-C. Fritz, B. J. Ravoo, and C. HÃűppener, *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* **12**, 1667 (2016).

[24] P. Soubelet, A. E. Bruchhausen, A. Fainstein, K. Nogajewski, and C. Faugeras, *Physical Review B* **93** (2016).

[25] X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, and P.-H. Tan, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2757 (2015).

[26] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. BÃűttger, X. Zhang, J. BÃűrner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. Zahn, and others, *Optics express* **21**, 4908 (2013).

[27] K. Lodewijks, W. Van Roy, G. Borghs, L. Lagae, and P. Van Dorpe, *Nano Letters* **12**, 1655 (2012).

[28] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, *Physical Review B* **68** (2003).

[29] C. Robert, D. Lagarde, F. Cadiz, G. Wang, B. Lassagne, T. Amand, A. Balocchi, P. Renucci, S. Tongay, B. Urbaszek, and X. Marie, *Physical Review B* **93** (2016).

[30] M. Palummo, M. Bernardi, and J. C. Grossman, *Nano Letters* **15**, 2794 (2015).
[31] T. Jakubczyk, V. Delmonte, M. Koperski, K. Nogajewski, C. Faugeras, W. Langbein, M. Potemski, and J. Kasprzak, *Nano Letters* **16**, 5333 (2016).
[32] M. J. Shin, D. H. Kim, and D. Lim, *Journal of the Korean Physical Society* **65**, 2077 (2014).
[33] J. R. Schaibley, T. Karin, H. Yu, J. S. Ross, P. Rivera, A. M. Jones, M. E. Scott, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, K.-M. Fu, and X. Xu, *Physical Review Letters* **114** (2015), arXiv : 1502.07280.
[34] T. H. Stievater, X. Li, D. G. Steel, D. Gammon, D. S. Katzer, D. Park, C. Piermarocchi, and L. J. Sham, *Physical Review Letters* **87**, 133603 (2001).
[35] L. C. Andreani, G. Panzarini, and J.-M. GÃ‰rard, *Physical Review B* **60**, 13276 (1999).
[36] A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, and S. Ghosh, *arXiv preprint cond-mat/0503612* (2005).
[37] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, *Physical Review Letters* **65**, 1623 (1990).
[38] A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, and S. Ghosh, *Physical Review B* **74** (2006).

Chapitre 4

Diffusion Raman Résonante Exaltée

Sommaire

I Excitation de la Diffusion Raman 87

II Mesures hors résonance/en résonance 88

II.1 Analyse cartographique du signal Raman 90

II.2 Effet d'hyperthermie dans $MoSe_2$@Au 92

III Exaltation Raman SERRS, effets de la rugosité 95

IV Conclusion 98

objectifs

Dans ce chapitre nous abordons l'effet SERS dans le système $MoSe_2$@Au. Dans nos systèmes, résonances plasmonique et excitonique sont quasiment accordées. De plus, la longueur d'onde d'excitation de la diffusion Raman est choisie de telle sorte qu'elle coïncide à la fois avec la résonance plasmon des nanodisques et avec l'exciton A de $MoSe_2$. Il s'agit du phénomène de SERRS pour Surface Enhanced Resonant Raman Scattering ou Diffusion Raman Résonante Exaltée. Nous cernerons les contributions relatives du plasmon et de l'exciton au signal SERS résonant. Et nous discuterons l'effet de cette excitation résonante sur l'efficacité d'absorption de la couche de $MoSe_2$. Ensuite nous présenterons les mesures systématiques de l'exaltation SERS des modes phonons de $MoSe_2$. Nos analyses seront appuyées par des simulations numériques du champ proche optique.

I Excitation de la Diffusion Raman

Les mesures SERS présentées ici complètent notre étude des propriétés optiques du système étudié dans le chapitre 3 constitué de feuillets de $MoSe_2$ transférés sur un réseau hexagonal de disques d'Au. Rappelons que les disques d'or font 16 nm de hauteur, 140 nm de diamètre et sont séparés de 45 nm de diamètre.

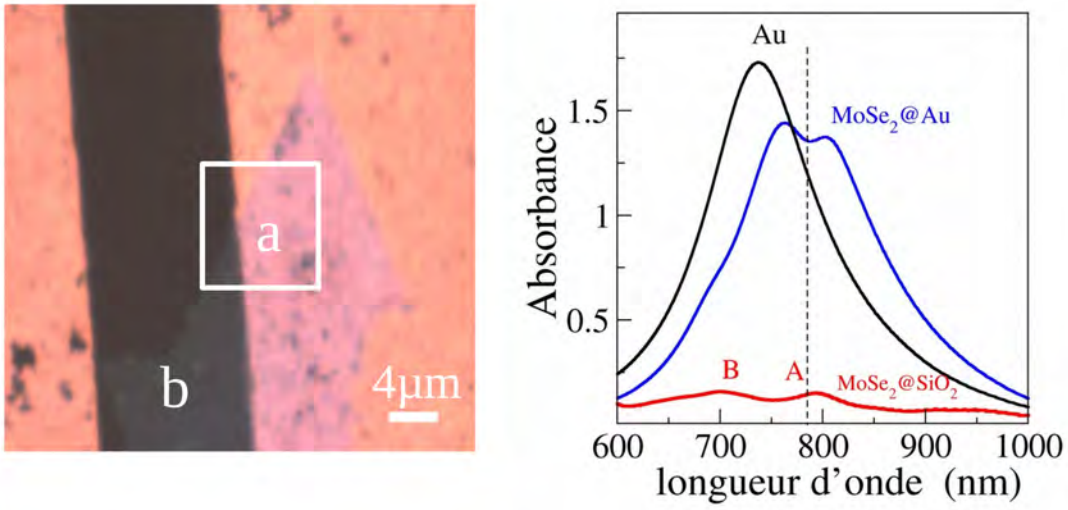

FIGURE 4.1 – A droite image optique en champ clair d'une couche $MoSe_2$ qui couvre à la fois l'Au (région a) et le substrat de SiO_2 (région b). A gauche : spectres d'absorbance des disques d'Au nus (noir), de $MoSe_2$@Au (bleu), et de $MoSe_2$@SiO_2 (rouge). Le trait vertical discontinu pointe la longueur d'onde excitatrice (785 nm).

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, les nanodisques d'Au présentent des bandes de résonance plasmon autour de 740 nm. Quant aux couches de $MoSe_2@SiO_2$ elles sont caractérisées par deux transitions excitoniques A et B vers 700 nm et 785 nm, respectivement (Figure 4.1B). Le système hybride $MoSe_2$@Au donne lieu à une résonance optique dont le profil spectral est caractéristique de l'interaction plasmon-exciton en régime Fano. Comme discuté au chapitre 3, l'échantillon présente des fluctuations des distances inter-disques sur une échelle de l'ordre de quelques millimètres. Le couplage plasmon-exciton est par conséquent plus ou moins fort suivant le point exploré et le profil spectral de la Figure 4.1 est légèrement différent de ceux discutés dans le chapitre 3. Il présente cependant les deux maxima d'intensité et le minium caractéristique de l'interférence Fano entre les deux résonances.

II Mesures hors résonance/en résonance

Dans la suite nous comparons trois situations expérimentales : (i) une excitation non résonante de la diffusion en Raman, éloignée spectralement à la fois de la résonance plasmon de surface des nano-disques d'Au et des transitions excitoniques de la couche de $MoSe_2$ (ii) une excitation résonante de la couche de $MoSe_2@SiO_2$ qui nous fournira une référence pour la mesure de l'exaltation apportée par les nano-disques d'Au (RRS)(iii) une excitation résonante du système couplé $MoSe_2$@Au (SERRS). La Figure 4.2 présente les spectres Raman mesurés dans chacune de ces situations.

La figure 4.2C montre les spectres Raman excités à 532 nm, loin des transitions excitoniques A et B de $MoSe_2$ et de la résonance plasmonique des nano-disques d'Au. Les modes caractéristiques d'une monocouche de $MoSe_2$ A_1' et E' sont observés à 239 cm^{-1} et 285 cm^{-1}, respectivement. A_1' et E' étant les modes de vibration des atomes Se hors plan et dans le plan de la couche, respectivement. Une diffusion du second ordre par une combinaison soustractive des mode E'(M) et LA (M) est observée à 145 cm^{-1}. Comme on peut le voir, les spectres de $MoSe_2@SiO_2$ et de $MoSe_2$@Au sont dominés par la diffusion Raman du mode A_1' et sont très similaires en intensité. Le pic Raman du mode A_1' de $MoSe_2$@Au est 25% plus intense que celui de $MoSe_2@SiO_2$, certainement à cause de l'absorption résiduelle des nano-disques d'or non négligeable à 532 nm. Comme on pouvait s'y attendre, dans cette situation d'excitation non-résonante, la contribution des nano-disques d'Au en termes d'exaltation de la diffusion Raman est faible.
Pour une excitation résonnante, à 785 nm, des transitions optiques, soit de l'exciton A dans le cas de $MoSe_2@SiO_2$, soit des états couplés plasmon-exciton dans le cas de $MoSe_2$@Au, les pics de diffusion Raman sont visibles sur un fond d'émission de photoluminescence comme le montrent les spectres présentés en Figure 4.2B. Une fois ce fond retiré, on voit clairement le signal Raman de $MoSe_2$@Au et de $MoSe_2@SiO_2$.

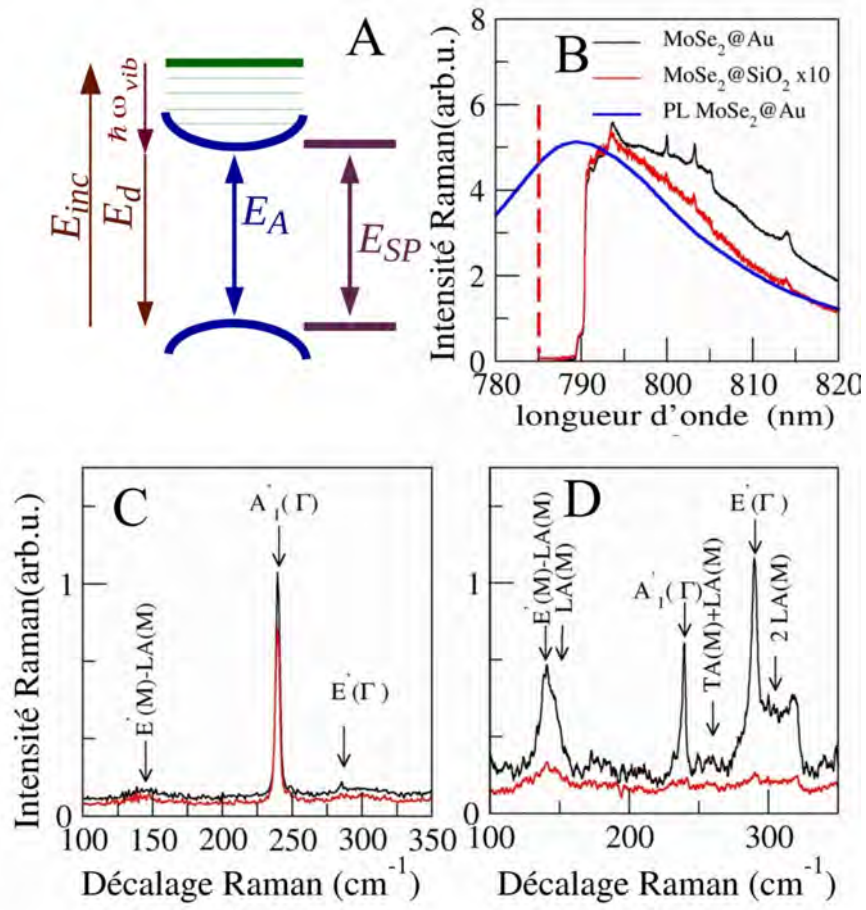

FIGURE 4.2 – A) Diagramme d'énergie dans une situation d'excitation Raman résonante sur l'exciton et le plasmon simultanément. B) spectres de diffusion Raman de $MoSe_2$@ SiO_2 (rouge) et de $MoSe_2$@Au (noir). Le spectre bleu montre l'émission de photoluminescence de $MoSe_2$@Au excitée à 532 nm. Le trait vertical discontinu indique la longueur d'onde d'excitation (785 nm) pour la diffusion Raman résonante. C) spectres de diffusion Raman hors résonance, de $MoSe_2$@SiO_2(rouge) et de $MoSe_2$@Au(noir), excité avec un laser 532 nm. D) spectres RRS de $MoSe_2$@SiO_2 (rouge) et SERRS de $MoSe_2$@Au(noir) excité avec un laser de 785 nm.

Commentons tout d'abord l'effet du passage d'une excitation non résonante (532nm) à quasi-résonante (785 nm). Nous observons un changement du rapport d'intensité $\frac{A_1'}{E'}$. Ce dernier passe de 8 (Figure 4.2C) à 0,6 (Figure 4.2D) : l'intensité de A_1' devient comparable à celle de E' sous excitation résonante. Nous observons aussi, un décalage de 285 cm^{-1} à 290 cm^{-1} du mode E'. Par ailleurs, nous notons l'émergence des modes acoustiques ainsi qu'une combinaison des modes acoustiques et optiques du point M. Notamment, les modes à 152 cm^{-1} et 304 cm^{-1} attribués à LA(M) et 2LA(M) respectivement, et le mode à 145 cm^{-1} attribué à la combinaison de E'(M) et LA(M). En outre, le mode à 260 cm^{-1} devient plus visible.

Ces résultats sont en accord avec les études publiées dans la littérature sur la diffusion Raman résonante sur $MoSe_2$[1, 2] et MoS_2[3, 4, 5].

Il faut noter que l'excitation à 785 nm est légèrement en dessous de l'émission de l'exciton A qui est maximale à 790 nm (Figure 4.2 B). Les photons Raman stokes sont eux autour de 800 nm (Figure 4.2B). Compte tenu de la largeur spectrale de la résonance excitonique qui est de l'ordre de 20 nm, on peut considérer que nous sommes en situation de double résonance, à la fois aux photons incidents et diffusés. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas de $MoSe_2$@Au, pour lequel la largeur de la résonance est autour de 150 nm (Figure4.1B).
Comme le montrent les spectres de la Figure 4.2D, les intensités Raman des différentes raies vibrationnelles sont très nettement amplifiées dans $MoSe_2$@Au comparées à $MoSe_2@SiO_2$. Par exemple, l'intensité du pic associé au mode A_1' est près de 10 fois plus intense dans $MoSe_2$@Au que dans $MoSe_2@SiO_2$. Il convient de signaler que la diffusion Raman de la couche $MoSe_2@SiO_2$ (Figure 4.2D) semble modeste avec un faible rapport signal/bruit, ceci en raison de l'intensité du laser excitateur qui a été volontairement limitée afin d'éviter les effets d'échauffement qui peuvent être importants dans ces échantillons. Nous reviendrons sur ce point dans la suite du chapitre.

II.1 Analyse cartographique du signal Raman

La Figure 4.3 montre les cartes de l'exaltation, du signal Raman des modes A_1' et E', réalisées dans la zone encadrée de la Figure 4.1A et pour les deux excitations résonante (785 nm) et non-résonante (532 nm). Le facteur d'exaltation est obtenu en normalisant le signal Raman de chaque mode vibrationnel de $MoSe_2$@Au par la moyenne de son intensité dans $MoSe_2@\ SiO_2$. Nous définissons le facteur d'exaltation FE tel que :

$$FE = \frac{I_{mode}(x, y)}{I_{mode@SiO_2}}$$

Où $I_{mode}(x, y)$ est l'intensité Raman du mode en question en un point donné de la carte et $I_{mode@SiO_2}$ est l'intensité du mode en question moyennée sur la zone $MoSe_2@SiO_2$.
Commençons par examiner les cartes Figures 4.3A et 4.3B d'exaltation du signal Raman non résonant des modes A_1' et E'. On peut remarquer que, dans le cas ou l'excitation Raman n'est pas résonante avec les transitions plasmonique ou excitonique, les facteurs d'exaltation des deux modes A_1' et E' sont de l'ordre de 1 pour les deux régions $MoSe_2$@Au et $MoSe_2@SiO_2$ ce qui est attendu. A certains endroits ils peuvent atteindre un facteur 2 au maximum. Comme souligné plus haut, la largeur de la resonance plasmon-exciton est de l'ordre de 150 nm (Figure4.1B), et une absorption résiduelle à 532 nm dans la couche de $MoSe_2$@Au peut être responsable d'une telle augmentation du signal Raman (déjà notée dans la Figure 4.2C). Rappelons, et on le verra plus en détail plus loin, qu'en première approximation l'intensité du signal SERS est proportionnelle à la puissance 4 du champ électrique local.

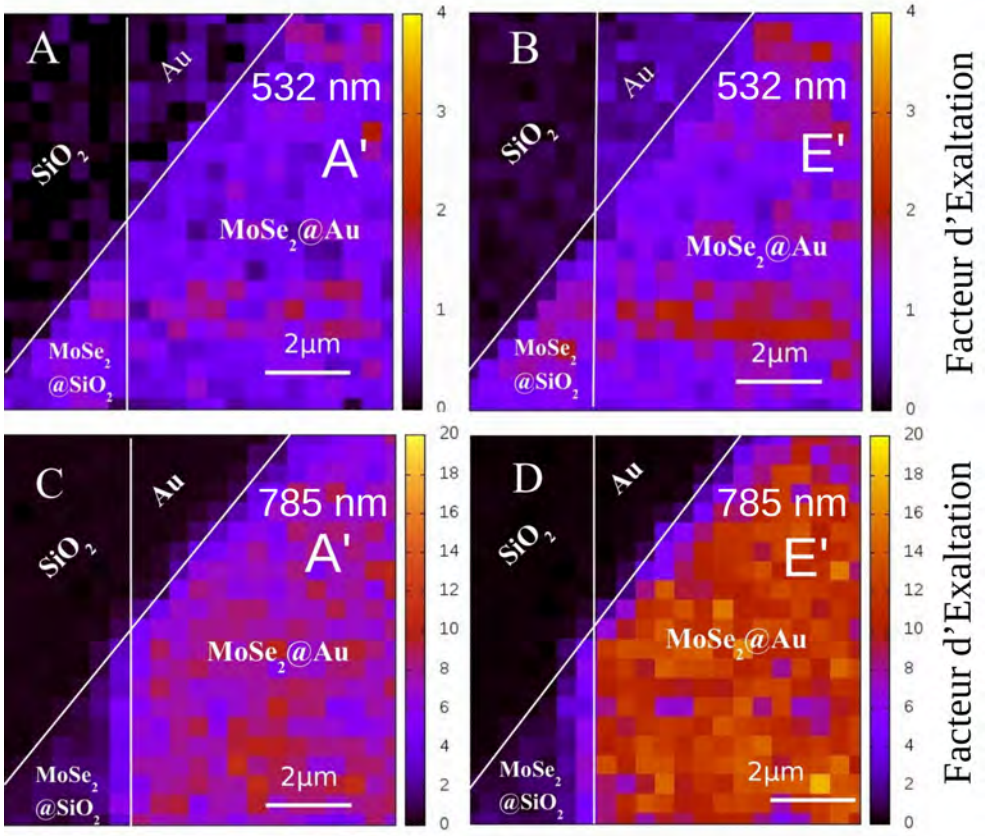

FIGURE 4.3 – A, B) cartes d'exaltation des intensités Raman des mode A_1' et E' enregistrées dans la zone encadrée dans la figure 4.1A, pour une excitation non résonante à 532nm. C,D) cartes d'exaltation des intensités Raman des mode A_1' et E' enregistrées dans la zone encadrée dans la la figure 4.1A, pour une excitation résonante à 785nm.

Une exaltation d'un facteur 2 de l'intensité SERS est associée à une augmentation du champ local de seulement 18 % .
Les cartes des figures 4.3C et 4.3D, on été réalisées avec une excitation résonnante de la diffusion Raman. Pour rappel, il s'agit d'une excitation résonnante sur l'exciton A dans le cas de $MoSe_2@SiO_2$ et sur le plasmon-exciton dans le cas de $MoSe_2$@Au. On constate clairement sur ces cartes une différence d'intensité entre les régions $MoSe_2@SiO_2$ et $MoSe_2$@Au.
En effet, nous mesurons une exaltation moyenne de 12 fois pour le mode A_1' et de 16 fois pour le mode E'. En termes d'exaltation de l'amplitude du champ électrique local cela correspond à une exaltation d'un facteur 2 seulement. Il s'agit ici d'une exaltation du signal SERRS par rapport au signal RRS qui est modeste par rapport aux exaltations rapportées dans la bibliographie qui peuvent atteindre 7 ordres de grandeur[6]. Quels sont donc les principaux facteurs limitant l'exaltation du signal Raman dans le système $MoSe_2$@Au ?

II.2 Effet d'hyperthermie dans $MoSe_2$@Au

La température joue un rôle important dans nos mesures et peut être un facteur limitant l'exaltation du signal Raman. En effet, les nano-disques d'Au apportent leur résonance plasmonique et donc une augmentation de l'absorption optique dans la couche de $MoSe_2$ comme en témoigne les spectres de la Figure 4.2B : l'absorption optique dans la couche de $MoSe_2$@Au est un ordre de grandeur plus grande que dans $MoSe_2@SiO_2$. Des études réalisées sur des couches de MoS_2 recouvrant des nano-antennes d'Au ont montré que la température locale pouvait augmenter de près de 80 degrés dans des conditions d'excitation résonnante des plasmons de surface[7]. Cet effet hyperthermique est dû à la génération de paires électron-trous dans la couche de TMD qui relaxent leur énergie cinétique par émission de phonons. Afin de vérifier cette hypothèse dans le cas de notre système $MoSe_2$@Au, nous avons analysé l'émission de photoluminescence qui accompagne les spectres de diffusion Raman en excitation résonnante (Figure 4.2B). Il est bien connu que l'émission de photoluminescence s'élargit, se décale vers le rouge et baisse sensiblement en intensité quand la température augmente[7, 8]. Nous avons donc extrait la longueur d'onde et l'intensité de l'émission de photoluminescence dans toute la région à cheval entre les zones $MoSe_2$@Au et $MoSe_2@SiO_2$ (encadrée dans la Figure 4.1A).
La figure 4.4 présente les cartes de décalage de la longueur d'onde et de l'intensité de l'émission de photoluminescence de $MoSe_2$@Au par rapport à $MoSe_2@\ SiO_2$ pour des excitations résonante (785 nm) et non résonante (532nm) des transitions optiques.

Le décalage $\Delta\lambda$ est défini comme

$$\Delta\lambda = \lambda_{PL}(x,y) - \langle\lambda_{PLMoSe_2@SiO_2}\rangle$$

où $\lambda_{PL}(x,y)$ est la longueur d'onde d'émission PL sondée en un point(x,y) et $\langle\lambda_{PLMoSe_2@SiO_2}\rangle$ est la valeur moyenne de la longueur d'onde d'émission dans couche $MoSe_2@SiO_2$.
De même, le facteur d'exaltation est défini comme

$$FE = \frac{I_{PL(x,y)}}{I_{PLMoSe_2@SiO_2}}$$

Où $I_{PL(x,y)}$ est l'intensité maximale de la photoluminescence et en un point(s,y) de la zone explorée, $I_{PLMoSe_2@SiO_2}$ est l'intensité maximale émise moyennée sur la zone $MoSe_2@\ SiO_2$.
Dans le cas d'une excitation non résonante à 532 nm, L'émission dans $MoSe_2$@Au est en moyenne 7 fois plus intense que dans $MoSe_2@SiO_2$. avec un décalage moyen de 4 nm de sa longueur d'onde. Nous rappelons que nous avons discuté l'exaltation de la photoluminescence excitée à 532 nm dans le chapitre 3, nous l'avons attribuée à l'augmentation de la densité d'états finaux disponibles pour l'émission radiative.

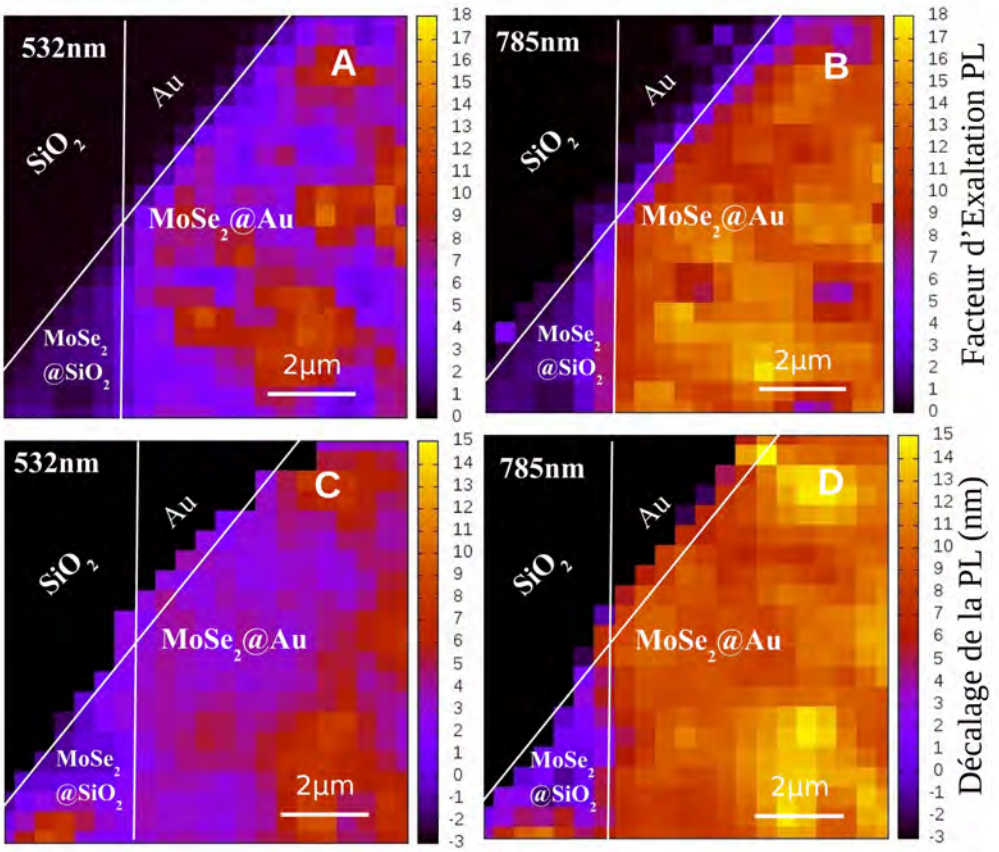

FIGURE 4.4 – A,B) Cartes d'exaltation de l'intensité de l'émission de la photoluminescence de $MoSe_2$@Au par rapport à $MoSe_2$@ SiO_2 pour des excitations à 532 nm et 785 nm, respectivement. C,D) Cartes de décalage de la longueur d'onde de l'émission de photoluminescence de $MoSe_2$@Au par rapport à $MoSe_2$@ SiO_2 pour des excitations à 532 nm et 785 nm, respectivement.

Tandis que pour une excitation résonnante, à 785 nm, l'intensité de l'émission est exaltée d'un facteur 12 et sa longueur d'onde est décalée de près de 10 nm, en moyenne. L' exaltation de la photoluminescence, plus marquée dans le cas d'une excitation résonnante, résulte de deux effets antagonistes : (i)une augmentation du nombre de paires électron-trou photo-générées et (ii) une diminution de l'intensité maximale d'émission à cause de l'effet hyperthermique. Ce dernier est attesté par le décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission. Si on admet une variation linéaire de la longueur d'onde d'émission avec une pente de 0.15 nm/$^\circ C$, comme dans le cas de MoS_2[7], le décalage moyen de 10 nm observé ici pour une excitation résonnante correspond à une augmentation moyenne de température de 66$^\circ C$. L'effet thermique est donc important.
Une telle augmentation de température devrait influencer les propriétés de diffusion Raman de la couche. Afin de vérifier cela, nous avons étudié l'effet de l'intensité du laser d'excitation.

La Figure 4.5A présente les spectres de diffusion Raman de $MoSe_2$@Au excités à 785 nm en résonance avec la transition plasmon-exciton et à différentes intensités du faisceau laser 1 %, 10% et 25 % (du maximum) correspondant, respectivement à, 2.4 $10^4 W/cm^2$, 2.04 $10^5 W/cm^2$, 6.58 $10^5 W/cm^2$.

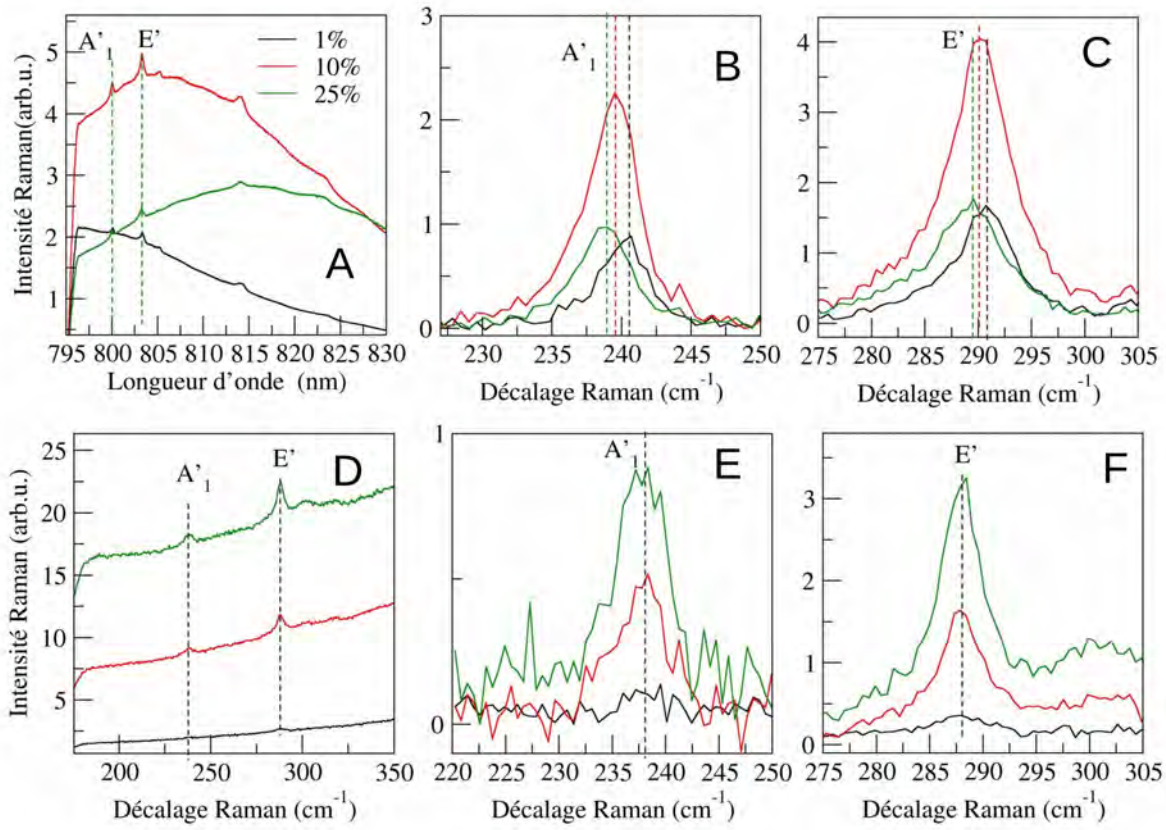

FIGURE 4.5 – A) Spectres SERRS de $MoSe_2$ @Au excités à 1%, 10 % , 25% de la valeur maximale de l'intensité laser ($2,15\ 10^5 W/cm^2$). B, C) agrandissement des régions spectrales des modes A_1' et E' après extraction du fond de photoluminescence du signal SERRS. D) Spectres RRS de $MoSe_2$ @ SiO_2 excités à 1 % , 10 % , 25% de la valeur maximale de l'intensité laser E, F) agrandissement des régions spectrales des modes A_1' et E' après extraction du fond de photoluminescence du signal RRS. Tous les spectres présentés dans cette figure sont excités à 785 nm. Le code des couleurs est le même pour toutes les figures.

La Figure 4.5A montre clairement un décalage vers le rouge du maximum d'émission de photoluminescence avec l'intensité du faisceau laser dans le cas de $MoSe_2$@Au. Cette signature de l'augmentation de la température est également visible à travers le décalage vers les plus faibles nombre d'ondes des raies Raman associées aux modes A_1' et E'[9, 10]. Notons que, dans le cas de $MoSe_2$@SiO_2, aucun décalage significatif des raies vibrationnelles n'est observé pour les mêmes intensités laser (Figures 4.5D, 4.5E, 4.5F) indiquant ainsi l'absence d'un échauffement mesurable.

Ceci prouve le rôle que jouent les nano-disques d'Au dans l'exaltation de l'absorption de la couche de $MoSe_2$ à l'origine de l'effet d'hyperthermie mesuré ici.
Il est intéressant de remarquer le changement de l'intensité de photoluminescence en fonction de l'intensité du laser (Figures 4.5A, 4.5D). Dans le cas de la couche de $MoSe_2@SiO_2$ on peut constater l'augmentation attendue de la bande de photoluminescence avec l'intensité laser même si cette augmentation ne semble pas linéaire. Tandis que pour $MoSe_2@Au$ on constate bien une augmentation au passage 1 à 10 %, par contre la bande de photoluminescence diminue quand l'intensité du laser augmente de 10 à 25 %. Cet effet est dû à l'augmentation de la température : l'atténuation du maximum de l'émission radiative à haute température l'emporte sur l'augmentation de l'intensité d'excitation.

Nous venons de montrer que l'excitation de la résonance plasmon-exciton par un faisceau laser focalisé induit un effet d'hyperthermie. Ce dernier peut expliquer en partie la faible exaltation du signal Raman SERRS par rapport au signal RRS. En effet, nous devons garder à l'esprit que la résonance plasmon-exciton du système $MoSe_2$@Au montrée dans la Figure 4.1B va s'élargir spectralement et s'atténuer une fois le faisceau laser focalisé sur l'échantillon à cause de l'augmentation de la température locale de plusieurs dizaines de degrés. Cet affaiblissement de la résonance optique se traduit par une atténuation de l'exaltation SERRS. Ainsi, une perte d'amplitude de résonance d'un facteur 2 se traduit par une perte d'intensité d'un facteur 16 dans la situation de double résonance Raman aux photons incident et diffusés.
L'exaltation du signal Raman est directement liée à l'exaltation du champ proche optique aux longueurs d'onde d'excitation et de détection. Par ailleurs, la rugosité de la surface des nano-disques (Figure 3.17 (annexe chapitre 3)) peut jouer un rôle soit positif, en favorisant cette exaltation par l'apparition de "points chauds", soit négatif en redistribuant le champ à des endroits non recouverts par la couche de $MoSe_2$ (voir chapitre 3).

III Exaltation Raman SERRS, effets de la rugosité

L'étude du champ proche optique est essentielle pour interpréter l'exaltation de la diffusion Raman. Nous avons donc mené des simulations numériques, basés sur la méthode DDA, pour estimer le facteur d'exaltation Raman en tenant compte de géométries réalistes introduisant un effet d'arrondi des bord des disques ainsi que la rugosité. Ces effets d'arrondis et de rugosité déjà discutés dans le chapitre 3 sont repris ici pour le calcul du gain SERS et la comparaison avec les expériences.
Cette étude a été menée en collaboration avec Dr. Nicolas Large de l'université san antonio au Texas. Suivant la définition communément admise[11, 12], le facteur d'exaltation ou gain SERS est donné par :

$$G_{SERS} = |\frac{E_{loc}(\lambda_{inc}}{E_{inc}}|^2 |\frac{E_{loc}(\lambda_R)}{E_{inc}}|^2$$

$E_{loc}(\lambda_{inc})$ et $E_{loc}(\lambda_R)$ sont, respectivement, les champs électriques locaux aux longueurs d'onde incidente et diffusée par un processus Raman Stokes. E_{inc} étant le champ électrique associé à l'onde incidente. Dans notre système, résonances plasmons de surface et excitonique sont quasiment accordées en longueur d'onde. Dans les simulations numériques, nous utilisons l'indice optique d'une monocouche de $MoSe_2$ mesuré par Liu et al[13]. Par conséquent, les effets de résonance plasmon-exciton mais aussi de l'excitation optique avec cette transition sont automatiquement pris en compte. Nous examinons donc un phénomène de diffusion Raman exalté non pas par des résonances plasmons de surface mais par des résonances mixtes plasmon-exciton.

La Figure 4.6 montre les répartitions spatiales de gains Raman calculés pour une excitation à 785 nm et une émission Stokes à la longueur d'onde du mode vibrationnel A_1' de la couche de $MoSe_2$, c.a.d à 800 nm. Plusieurs situations sont envisagées : dimère parfait, dimère avec arrondi au passage surfaces horizontales/surfaces verticales, dimère rugueux et dimère rugueux avec bords arrondis.

Pour le dimère parfait, comme pour le dimère avec bords arrondis, le gain SERS atteint une valeur de 5000 dans l'espace séparant les disques, là où la couche est suspendue et le champ électrique est le plus intense (Figure 4.6). Ceci montre que l'effet SERS est essentiellement dû à l'exaltation importante du champ électrique dans l'espace inter-disques. La prise en compte des bords arrondis n'a que peu d'impact sur la distribution du champ local. Comme pour l'interprétation du couplage plasmon-exciton (chapitre 3), nous allons considérer le gain SERS moyenné sur toute la couche de $MoSe_2$. En effet, le processus de diffusion Raman n'est pas localisé uniquement dans l'espace inter-disques. C'est toute la couche de $MoSe_2$ qui constitue le volume de diffusion Raman. La valeur moyenne du gain SERS calculée sur toute la couche est estimée à 273 pour les disques parfaits ; l'arrondi des bords abaisse cette valeur à 200 pour un rayon de courbure de 8 nm (voir Table 1). Elle est près d'un ordre de grandeur plus grande que l'exaltation mesurée pour le mode A_1' (Figure 4.6). Cette différence importante peut elle être expliquée par la rugosité de surface des nano-disques d'Au (Figure 3.17 (annexe chapitre 3))

Des études ont montré qu'en effet la topographie de la surface des nanoparticules plasmoniques modifient fortement l'exaltation SERS[14, 15, 16, 17, 18]. Nous avons donc introduit une rugosité de surface des disques de 1 nm qui se caractérise par une hauteur quadradique moyenne $\sigma rms = 1nm$, et une longueur de corrélation $corr = 20nm$. Comme on peut le voir sur la Figure 4.3, le gain SERS a été très largement atténué dans l'espace inter-disques et sa valeur moyenne sur toute la couche de $MoSe_2$ n'est plus que de 90 pour un arrondi de 8 nm de courbure (Table 1). La différence avec l'exaltation observée (Figure 4.3) n'est plus que d'un facteur 6. Les études publiées, montrent que la rugosité peut être à l'origine d'exaltation du signal Raman à cause des "points chauds" qu'elle crée à la surface des nanoparticules métalliques[15, 17, 18], contrairement à ce que nous avons ici. L'explication réside dans le fait que ces études sont menées généralement sur des molécules couvrant l'ensemble de la surface des nanoparticules métalliques. Là où apparaît un "point chaud " se trouve forcément des molécules dont le signal Raman est exalté par

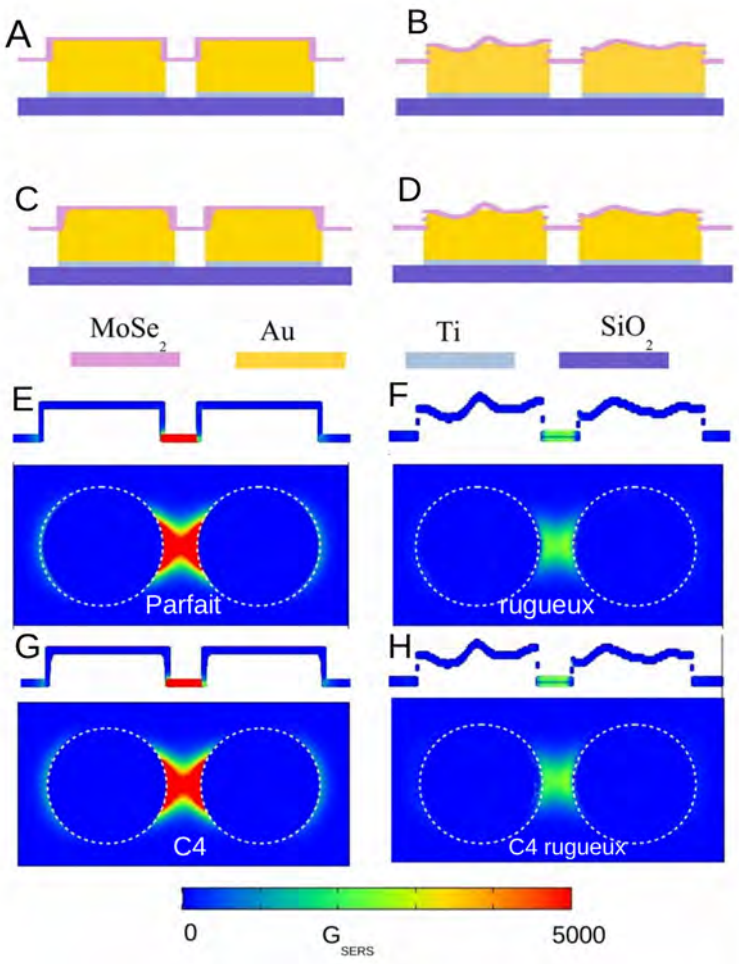

FIGURE 4.6 – A, B, C, D) Schémas des systèmes modèles utilisés dans les simulations DDA. Il s'agit de dimères de disques d'Au/Ti de 18 nm d'épaisseur, 140 nm de diamètre et sont séparés de 45 nm. Le substrat de SiO_2 fait 5nm d'épaisseur. La couche de $MoSe_2$ est suspendue entre les deux disques dans la configuration quasiconforme. Dans le modèle (A), la surface des disques est supposée parfaite ; dans le modèle (B) elle est rugueuse avec les paramètres $\sigma rms = 1nm$, $\delta = 1nm$, $corr = 20nm$; dans le modèle (C) les bords des disques sont arrondis avec un rayon de courbure de 4 nm. Dans le modèle (D), la surface est rugueuse avec des bords arrondis. E, F, G, H) représentent les distributions du gain SERS calculés pour les différents modèles A, B, C, D respectivement, dans le plan de la couche de $MoSe_2$ et dans une section verticale qui passe par les centres des disques. Les cartes sont générées pour le mode A_1' et à une excitation de 785 nm. Le champ électrique incident est polarisé parallèlement à l'axe des dimères.

l'amplification du champ électrique local.
Dans notre cas, la couche de $MoSe_2$ est suspendue dans l'espace inter-disques et ne couvre que très partiellement les surfaces latérales des disques. Par conséquent, l'apparition de points chauds sur ces surfaces ne conduit à aucun effet d'exaltation

Modèles	mode A_1'		mode E'	
	Surface lisse	Surface rugueuse	Surface lisse	Surface rugueuse
parfait	273.10	90.493	290.97	95.967
c2	271.29	90.880	288.32	95.800
c4	260.17	89.862	283.08	95.276
c8	204.68	85.511	212.72	90.343

TABLE 4.1 – Exaltations moyennes sur toute la couche de $MoSe_2$ pour les différents systèmes modèles présentés dans la figures 4.6 et pour les modes vibrationnels A_1' et E'. le modèle "Parfait", désigne les disques aux bords non arrondis. c2, c4, c8 désignent les disques aux bords arrondis ayant une courbure de rayon 2, 4 et 8 nm, respectivement.

Raman. Par ailleurs, les fluctuations de la topographie de surface peuvent jouer en défaveur du champ local dans le cas d'un fort couplage de champ proche entre les disques ; la situation d'un renforcement de ce couplage à la faveur d'un effet de pointe, à l'endroit où se trouve la couche de $MoSe_2$, est possible mais n'est pas la règle comme le montre l'affaiblissement du gain SERS dans la Figure 4.6.
Les effets de rugosité de surface, combinés avec les effets d'hyperthermie discutés plus haut, peuvent expliquer la différence entre les exaltations Raman calculées et observées.

IV Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la diffusion Raman de $MoSe_2$@Au dans la situation particulière où résonances plasmon de surface des nano-disques d'Au et excitonique de la couche de $MoSe_2$ sont accordées. En choisissant la longueur d'onde du laser de sonde, nous avons excité la transition plasmon-exciton de façon résonante et non-résonante et avons utilisé la couche de $MoSe_2$@SiO_2 comme référence pour apprécier les facteurs d'exaltation Raman. Nous avons ainsi pu comparer diffusions Raman résonantes sur la transition excitonique (RRS) et sur la transition plasmon-exciton (SERRS). Ceci nous a permis d'apprécier la contribution des plasmons de surface des nano-disques d'Au au phénomène de diffusion Raman, dans la situation de couplage plasmon-exciton de type Fano. Une exaltation de plus d'un ordre de grandeur des intensités Raman des modes A' et E' de la couche de $MoSe_2$ a été mesuré.

En nous appuyant sur l'imagerie spectroscopique, à la fois des signaux d'émission de photoluminescence et de diffusion Raman, nous avons montré que deux phénomènes physiques jouent un rôle important car ils limitent l'amplitude de l'exaltation Raman : (i) l'effet d'hyperthermie provoqué par le faisceau laser de sonde sur les couches de $MoSe_2$@Au ; il a été mis en évidence en exploitant de façon quantitative le décalage spectral des raies d'émission de photoluminescence et de diffusion Ra-

man. La forte absorption optique induite par les nano-disques d'Au se traduit par une élévation de température de près de $70^{\circ}C$ dans la couche de $MoSe_2$@Au comparativement à $MoSe_2@SiO_2$. (ii) La rugosité de surface des nano-disques, même si elle n'affecte pas grandement les spectres d'extinction en champ lointain (Figure 3.10 du chapitre 3), joue un rôle important à l'échelle locale. Alors que pour des surfaces parfaites, où même à bords arrondis, le champ électrique est localisé dans la région entre les disques et son recouvrement avec la couche de $MoSe_2$ est optimal, l'introduction de fluctuations de la topographie de surface, certes crée des points chauds, mais affaiblit le champ local dans l'espace inter-disques aux endroits où est localisée la couche de $MoSe_2$. Par conséquent, le gain SERS est largement diminué. La combinaison des deux effets hyperthermie et rugosité de surface peut expliquer la différence entre les valeurs calculées et mesurées du gain Raman SERRS. Des mesures de diffusion Raman en champ proche optique, utilisant la technique TERS (tip enhanced Raman Scattering) devraient permettre de mieux cerner l'interaction plasmon-exciton dans ces systèmes hybrides à base de monocouches de TMD et de résonateurs plasmoniques.

Références

[1] P. Soubelet, A. E. Bruchhausen, A. Fainstein, K. Nogajewski, and C. Faugeras, *Physical Review B* **93** (2016).

[2] K. Kim, J.-U. Lee, D. Nam, and H. Cheong, *ACS Nano* **10**, 8113 (2016).

[3] M. Grzeszczyk, P. LeszczyÅĎski, C. Faugeras, A. A. L. Nicolet, A. WysmoÅĆek, M. Potemski, and A. BabiÅĎski, *Applied Physics Letters* **104**, 092106 (2014).

[4] B. R. Carvalho, L. M. Malard, J. M. Alves, C. Fantini, and M. A. Pimenta, *Physical Review Letters* **114** (2015).

[5] N. Scheuschner, R. Gillen, M. Staiger, and J. Maultzsch, *Physical Review B* **91** (2015).

[6] S. SchlÃijcker, *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 4756 (2014).

[7] S. Najmaei, A. Mlayah, A. Arbouet, C. Girard, J. LÃŀotin, and J. Lou, *ACS Nano* **8**, 12682 (2014).

[8] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman, and J. Wu, *Nano Letters* **12**, 5576 (2012).

[9] D. J. Late, S. N. Shirodkar, U. V. Waghmare, V. P. Dravid, and C. N. R. Rao, *ChemPhysChem* **15**, 1592 (2014).

[10] M. Thripuranthaka, R. V. Kashid, C. S. Rout, and D. J. Late, *Applied Physics Letters* **104**, 081911 (2014).

[11] A.-S. Grimault, A. Vial, and M. Lamy de la Chapelle, *Applied Physics B* **84**, 111 (2006).

[12] N. FÃŁllidj, J. Aubard, G. LÃŀvi, J. R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Physical Review B* **65** (2002).

[13] H.-L. Liu, C.-C. Shen, S.-H. Su, C.-L. Hsu, M.-Y. Li, and L.-J. Li, *Applied Physics Letters* **105**, 201905 (2014).

[14] S. J. Lee, Z. Guan, H. Xu, and M. Moskovits, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 17985 (2007).

[15] J. RodrÃĐguez-FernÃąndez, A. M. Funston, J. PÃ©rez-Juste, R. A. ÃĄlvarez Puebla, L. M. Liz-MarzÃąn, and P. Mulvaney, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 5909 (2009).

[16] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Letters* **5**, 1569 (2005).

[17] A. TrÃijgler, J.-C. Tinguely, G. Jakopic, U. Hohenester, J. R. Krenn, and A. Hohenau, *Physical Review B* **89**, 165409 (2014).

[18] H. Wang, G. P. Goodrich, F. Tam, C. Oubre, P. Nordlander, and N. J. Halas, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 11083 (2005).

Chapitre 5

Dépots d'Au sur $MoSe_2$

Sommaire

I Morphologie des dépôts Au@$MoSe_2$ 104

II Au@$MoSe_2$: Propriétés optiques 107

II.1 Quenching de la photoluminescence 107

II.2 Diffusion Raman 115

II.3 Effets de la densité/taille des nanoparticules d'Au 117

III Comparaison avec SiO_2 @$MoSe_2$ 120

IV Conclusion 123

Conclusion générale 129

contexte

Dans les chapitres précédents, Nous avons discuté les propriétés optiques de couches de $MoSe_2$ transférées sur un réseaux régulier de nanodisques d'Au.
Dans ce chapitre nous explorons une configuration inverse de la précédente, dans la mesure où les nanoparticules d'Au sont déposées par pulvérisation du métal sur des couches de $MoSe_2$. Ces dernières sont réalisées, comme précédemment, par croissance CVD sur un substrat de SiO_2. L'étude de l'interface entre les nanoparticules métalliques d'Au et la couche de TMD est indispensable pour la compréhension des propriétés électroniques, optiques, structurales et mécaniques de ce système hybride. Elle est indispensable notamment pour l'optimisation des performances des dispositifs électroniques et optoéléctronique basés sur les TMDs.
Des études ont montré que le dépôt de nanoparticules sur les TMDs peut modifier considérablement les propriétés électroniques et vibrationnelles de la couche[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. En effet, Banhu et al [1] ont rapporté une forte diminution (quenching) de l'intensité de l'émission de photoluminescence de MoS_2 après un dépôt de NP d'Au. Ils ont interprété ce phénomène de "quenching" en termes de transfert de charge entre la couche de MoS_2 et les NPs d'Au.
Gong et al [2] ont couvert la surface de MoS_2 par différents types de métaux : le palladium, l'or et l'argent. Ils ont montré que les phonons optiques sont très sensibles au type de métal et au mouillage de la la surface. D'autres auteurs[3, 7] ont utilisé l'effet SERS, créé par les nanoparticules métalliques, pour sonder la contrainte induite par le dépôt de métaux sur les couches de TMD. Parmi les membres de la famille des dichalcogénures à métaux de transition, $MoSe_2$ est choisie dans cette étude pour ses propriétés exceptionnelles. Comme les autres TMDs, à l'état de monocouche, $MoSe_2$ se caractérise par un gap directe dans le visible, une forte photoluminescence[8, 9, 10]. Mais, il est particulièrement intéressant pour trois raisons. Premièrement, il a un gap de 1.6 eV, une valeur optimale pour les cellules solaires. Ensuite, il a une photoluminescence dans le rouge, donc décalée par rapport à l'absorption interbandes des états s vers d de l'Au minimisant ainsi les effets de transfert d'excitation du TMD vers l'Au et les effets de dissipation associés. Troisièmement, il a été démontré[11] que les phototransistors à base de $MoSe_2$ ont une photo-réponse plus rapide comparée à celle d'un phototransistor de MoS_2. En dépit de ces caractéristiques prometteuses, l'étude des dépôts d'Au sur les couches de $MoSe_2$ reste encore peu explorée.

Objectifs

Dans ce chapitre, sont exposés les études que nous avons menées sur les nanoparticules d'Au déposées par pulvérisation sur des couches de $MoSe_2$. Nous commençons par présenter la morphologie des nanoparticules déposées telle qu'elle est révélée par la sonde AFM. Ensuite, nous discutons l'effet du dépôt sur les propriétés électroniques et vibrationnelles de $MoSe_2$ sur la base de mesures Raman et de pho-

toluminescence. Nous discutons les phénomènes qui peuvent avoir lieu à l'interface Au@$MoSe_2$ et en proposons quelques interprétations. Dans le but de comparer les effets d'un dépôt métallique et non métallique, et de mieux comprendre l'interaction de $MoSe_2$ avec des matériaux déposés sur sa surface, nous présentons également, dans ce chapitre, les résultats obtenus sur le système SiO_2@$MoSe_2$.

I Morphologie des dépôts Au@$MoSe_2$

Comme décrit dans le chapitre 1, les couches de $MoSe_2$ sont élaborées par CVD sur des substrats de SiO_2. Des nanoparticules d'Au sont déposées ensuite sur les couches de $MoSe_2$ par pulvérisation cathodique du métal. Les conditions du dépôt sont décrites dans le chapitre 1. Lors du dépôt, une partie du substrat a été protégée par un masque, afin de disposer d'une couche de $MoSe_2$ de référence, (n'ayant pas subi le dépôt d'Au). Pour cette étude deux épaisseurs de films d'Au ont été choisis : 4.8 et 0.8nm. Les épaisseurs nominales de 4.8 nm et 0.8 nm sont des épaisseurs équivalentes à celles qu'on aurait obtenues avec la même quantité d'Au déposée à température ambiante. Ces deux épaisseurs permettent d'obtenir des particules de taille et de densité moyenne très différentes comme le montre la figure 5.1. En effet, dans le cas de 4.8 nm d'épaisseur d'Au déposée sur SiO_2, la taille moyenne des nanoparticules est de 17 nm, alors que pour une épaisseur de 0.8 nm déposée, la taille moyenne n'est plus que de 7 nm.

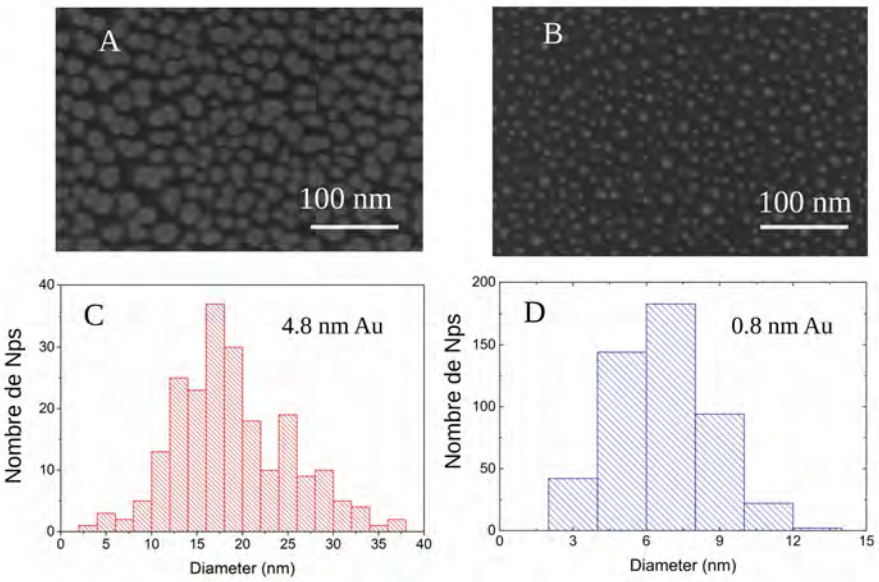

FIGURE 5.1 – A, B) images MEB des dépôts de 4.8nm et 0.8nm d'Au sur SiO_2, respectivement. C, D) distributions des tailles des nanoparticules obtenues à partir des images MEB. Publiés dans la référence[12].

Les images MEB (Figures 5.1A et 5.1B) montrent que l'Au forme des îlots séparés mettant en évidence un mode de croissance Volmer Weber de l'Au sur SiO_2. Dans ce mode, des agrégats d'Au commencent à nucléer à la surface de la couche de $MoSe_2$ formant des îlots isolés. Grâce à la mobilité des atomes d'Au, ces îlots évoluent et

croissent au détriment des plus petits.
Revenons maintenant aux échantillons Au@$MoSe_2$. Des mesures AFM et de Microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentés dans la figure 5.2.
Les figures5.2D, 5.2E, 5.2F mettent en évidence un mode de croissance de type

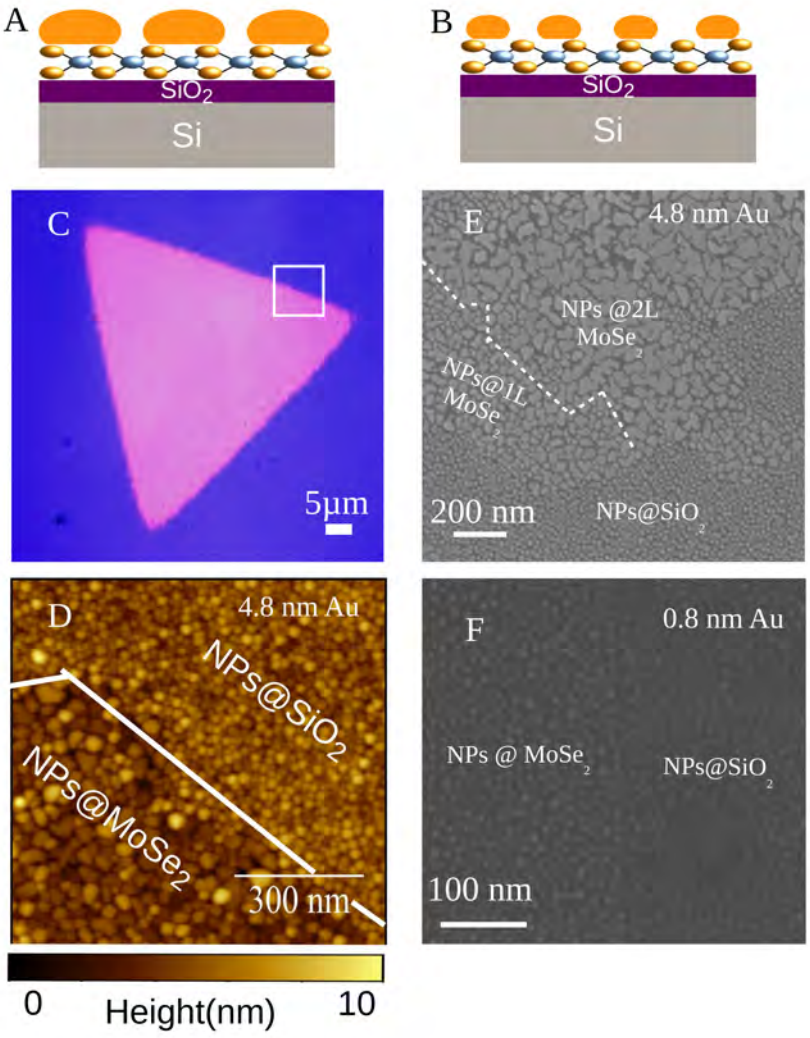

FIGURE 5.2 – A,B) Schémas illustrant les échantillons pour les deux épaisseurs de dépôts de 4.8 et 0.8 nm, respectivement. C) Image optique d'une couche de $MoSe_2$ couverte de 4.8 nm d'épaisseur équivalente d'Au. D) Topographie AFM de 4.8nm Au@$MoSe_2$. E) Image MEB de l'échantillons 4.8 nm Au@$MoSe_2$ montrant des régions ou les NPs d'Au sont déposées sur le substrat de SiO_2 ou sur une monocouche ou 2 monocouches de $MoSe_2$. F) Image MEB de l'échantillons 0.8 nm Au@$MoSe_2$ montrant des régions ou les NPs d'Au sont déposées sur le substrat de SiO_2 et sur une monocouche de $MoSe_2$.

Volmer Weber comme das le cas de l'Au sur SiO_2, avec les études rapportés sur les dépôts de Pd, d'Au et d'Ag sur des monocouches de MoS_2[2, 5]. De plus, les images AFM et MEB montrent que la taille et la densité des particules formées dépendent

du substrat. En effet, aussi bien pour le dépôt de 4.8 nm (Figures 5.2D, 5.2E) que pour le dépôt de 0.8 nm (Figure 5.2F), on constate que les particules d'Au formées sur la surface de $MoSe_2$ ont une taille moyenne plus importante que celles formées sur la surface du substrat SiO_2. En fait, les particules d'Au sur $MoSe_2$ sont plus denses et la coalescence est plus importante. En effet, pour le dépôt de 4.8 nm, le taux de couverture de $MoSe_2$ par l'Au est de 62 % et supérieur à celui de SiO_2 estimé à 40%. Nous remarquons également sur la figure 5.2E, que le taux de couverture de $MoSe_2$ par l'Au dépend de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$: Il est estimé à 64 % sur la bicouche de $MoSe_2$. Deng et al[5] ont rapporté des observations similaires pour des NPs d'Ag déposées sur MoS_2, suggérant des propriétés de mouillabilité et de croissance déterminées par des interactions s'étendant au-delà de la monocouche. En outre, les particules d'Au sur $MoSe_2$ présentent des bords abrupts, et une surface aplatie, ce qui suggère une épitaxie de l'Au sur $MoSe_2$. Plusieurs articles ont discuté l'épitaxie de l'Au sur MoS_2[13, 14, 15, 16]. A titre d'exemple, la figure 5.3 montre les images de miscroscopie à effet tunnel de dépôts de l'Au sur MoS_2 réalisés il y a quelques années par Roland Coratger du groupe Nanosciences du CEMES.

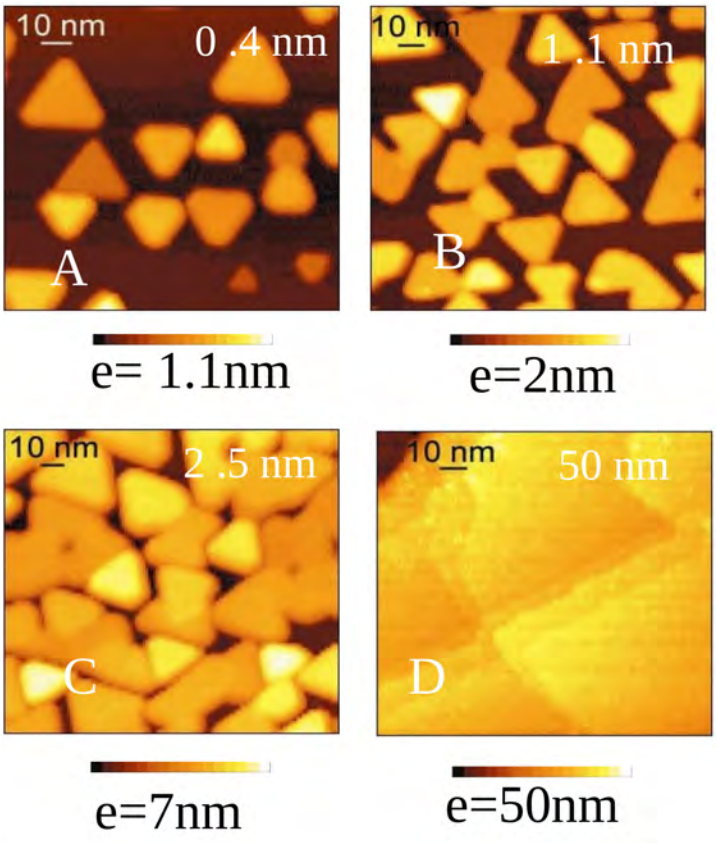

FIGURE 5.3 – Images de microscopie à effet tunnel de dépôts d'Au sur MoS_2. Les figures A, B, C et D correspondent à des dépôts moyens de 0.4, 1.1, 2.5 et 50 nm, respectivement. D'après R. Coratger (Nanosciences, CEMES), communication privée

On voit clairement la forme triangulaire et aplatie des particules d'Au et leur évolution en fonction de l'épaisseur de la couche déposée. La forme triangulaire des particules et leur orientation régulière suggèrent un processus d'épitaxie de l'Au selon la direction cristallographique {111}, direction pour laquelle l'énergie de formation de la liaison Au-S est la plus faible, comme montré par des calculs combinés d'élasticité et de théorie de la fonctionnelles de densité (DFT)[17].
Des mesures de Photoluminescence et de diffusion Raman ont été réalisés pour sonder les propriétés optiques de ces deux types de dépôt.

II Au@$MoSe_2$: Propriétés optiques

II.1 Quenching de la photoluminescence

Les mesures d'absorption optique, présentées en annexe de ce chapitre, ont montré une résonance plasmon autour de 600 nm des nanoparticules d'Au sur SiO_2 et ceci pour les deux épaisseurs déposées 4.8 et 0.8 nm (Figure A1). Ces résonances ont une largeur spectrale autour de 150 nm à laquelle contribuent les distributions de taille ainsi que les interactions entre nanoparticules. Le spectre d'absorption de $MoSe_2$ sur SiO_2 présente deux transitions dans le visible : une transition à 785 nm et l'autre à 700 nm, correspondantes aux absorptions des excitons A et B [10, 18].
Les monocouches de $MoSe_2$ sont caractérisées par une forte émission de photoluminescence sur l'exciton A de plus basse énergie (Figure 5.4A, 5.4B). Le dépôt des nanoparticules d'Au sur $MoSe_2$ change drastiquement cette émission. Elle disparaît totalement, et ceci pour les deux épaisseurs déposées 4.8 et 0.8 nm, comme le montre les figures5.4A, 5.4B. Cette disparition ou " quenching " de la photoluminescence a déjà été observée également pour des monocouches de MoS_2 couvertes de nanoparticules d'Au[1]. Cet effet ne peut pas être mis sur le compte d'une diminution de l'excitation optique de la couche de TMD qui serait due à l'absorption des nanoparticules d'Au car : (i) l'extinction de l'émission de photoluminescence est totale alors que la densité optique des nanoparticules reste faible (quelques %) compte tenu des faibles épaisseurs déposées. (ii) D'autre part, même en diminuant l'épaisseur déposée (de 4.8 à 0.8 nm), c.a.d la taille moyenne des particules d'Au de (17 à 7 nm en moyenne) aucune émission de photoluminescence du TMD n'est détectée et le quenching reste donc total (Figure 5.4A, 5.4B).Nous avons effectué des mesures en augmentant la puissance d'excitation d'un facteur 100. Même avec cette intensité d'excitation, la photoluminescence de la couche reste indetectable (Figure 5.4C). Une interprétation du phénomène de quenching de la photoluminescence par un mécanisme mettant en jeu le transfert de charges entre la couche de TMD et les nanoparticules d'Au a été proposée dans la littérature[1]. Cette interprétation sera présentée et discutée en détail dans la suite.

Dans l'ensemble des travaux publiés jusqu'à présent et dédiés à l'étude du phénomène de quenching de la photoluminescence de TMD par des nanoparticules d'Au ou d'Ag, seule l'émission optique du TMD a été utilisée comme sonde du mécanisme sous jacent. Dans notre étude, en plus de la photoluminescence de $MoSe_2$, nous avons mesuré, quantifié et utilisé de façon complémentaire la photoluminescence des nanoparticules d'Au pour comprendre le phénomène de quenching et en compléter l'interprétation proposée dans la littérature.
Quand elles sont excitées avec une énergie plus grande ou comparable à celle de

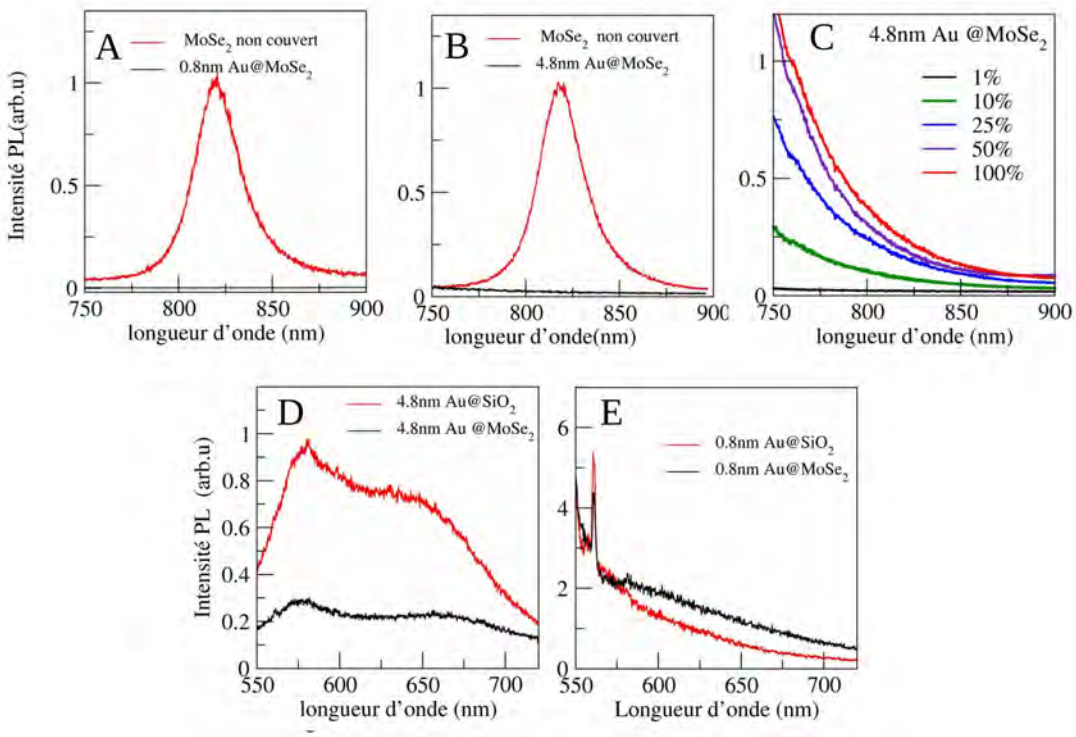

FIGURE 5.4 – Spectres de photoluminescence (région spectrale 750-900 nm) de $MoSe_2$ nu (rouges) et couvert (noir) par les nanoparticules d'Au pour les épaisseurs équivalentes déposées 0.8 et 4.8 nm, respectivement. C) Spectres de Photoluminescence de $MoSe_2$ couvert d'une couche d'Au d'épaisseur équivalente de 4.8 nm en fonction de l'intensité laser. L'intensité maximale du laser est de 1 $10^6 W/cm^2$. E,F) Spectres de photoluminescence (région spectrale 550-700 nm) des NPs d'Au, pour les épaisseurs 4.8 et 0.8 nm, respectivement, déposées sur SiO_2 (rouge) et sur $MoSe_2$ (noir). la photoluminescence est excitée à 532 nm.

leurs transitions optiques, les nanoparticules d'Au émettent de la lumière par recombinaison radiative des paires électron-trou photo-générées. Cette émission de luminescence se situe dans une gamme spectrale 550-700 nm relativement large, comme observé sur les Figures5.4 D, 5.4E. Elle reflète l'ensemble des transitions optiques impliquées dans le processus d'émission et donc la structure de bande électronique du métal[19, 20, 21]. De plus, la résonance plasmon de surface des nanoparticules exalte la génération de paires électron-trou et ainsi l'émission radiative des nanoparticules[22].

Comparée à celle des nanoparticules de 7 nm (épaisseur déposée 0.8 nm, Figure 5.4E), la photoluminescence des particules de 17 nm (épaisseur déposée 4.8 nm, Figure 5.4D) est beaucoup plus importante. Certainement grâce au plus grand volume de métal, mais également à une rugosité du dépôt plus importante qui peut accentuer les effets d'exaltation des plasmons de surface[20, 23].
Remarquablement, la photoluminescence des nanoparticules d'Au sur $MoSe_2$ (épaisseur déposée 4.8 nm) présente un quenching important comparée à celle mesurée sur SiO_2 (Figure 5.4D). Dans le cas du dépôt de 0.8 nm d'épaisseur (Figure 5.4E), la

contribution des nanoparticules d'Au à l'émission de la photoluminescence est très faible comme souligné ci-dessus et comme en témoigne l'observation de la raie Raman du silicium provenant du substrat SiO_2/Si. De plus, à ces faibles niveaux de signaux le substrat de SiO_2/Si lui même, qui contient des impuretés, contribue au signal de luminescence par des émissions extrinsèques. Néanmoins, sur les zones de dépôt des nanoparticules d'Au sur $MoSe_2$ on constate l'apparition d'une large bande vers 600 nm qui peut être due à un faible effet d'exaltation de la photoluminescence de $MoSe_2$ dans cette gamme spectrale par la résonance plasmon des nanoparticules d'Au, justement localisée autour de 600 nm (voir Figure A1 de l'annexe).
Afin de cerner le rôle de l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ dans le phénomène de quenching de la photoluminescence de l'Au, nous avons mesuré l'émission de photoluminescence des nanoparticules d'Au déposées sur différentes épaisseurs de $MoSe_2$. Ces résultats sont présentés sur la figure 5.5.

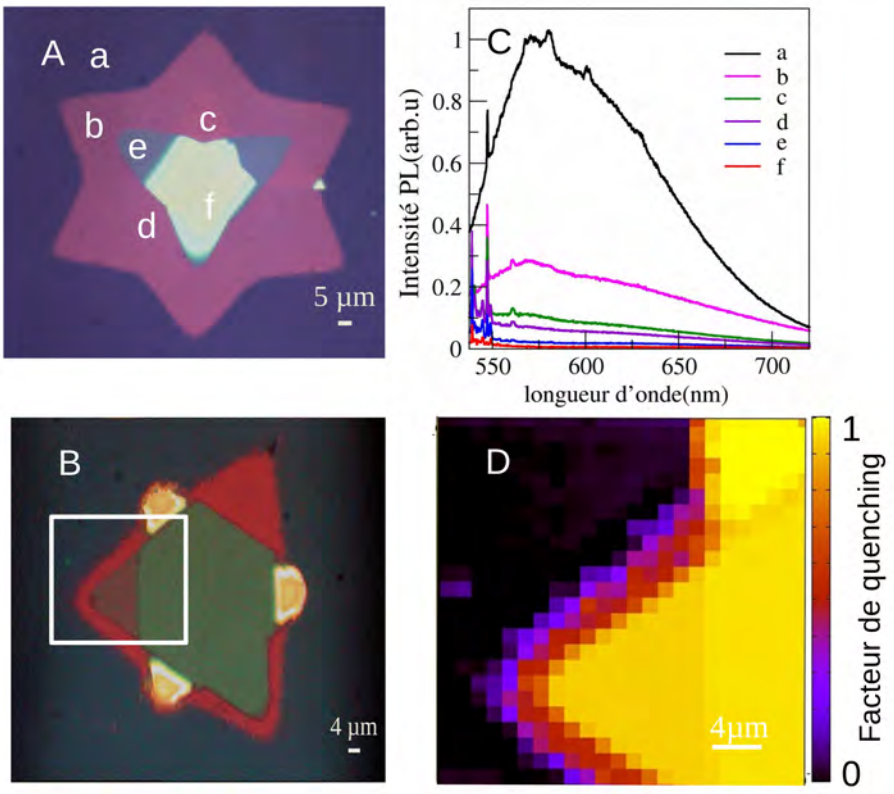

FIGURE 5.5 – A,B) Images optiques en champ clair de deux multicouches $MoSe_2$ sur lesquelles a été déposée une couche d'Au de 4.8 nm d'épaisseur équivalente (correspondant à 17 nm de taille moyenne des particules). C) Spectres de photoluminescence mesurés dans les régions marqués de (a) à (f) dans A,B. D) Cartographie de facteur du quenching de la photoluminescence des NPs d'Au dans la gamme spectrale de 550 à 720 nm, enregistrée sur la zone encadrée en blanc sur B. Le facteur de quenching est défini dans le texte ci dessous.

Les Figure 5.5 A, 5.5 B montrent deux multicouches différentes de $MoSe_2$ observées en champ clair sous microscope optique. Plus le contraste optique est marqué

et plus l'épaisseur de $MoSe_2$ est importante à cause de l'augmentation du coefficient de réflexion en fonction du nombre du feuillet. Malheureusement, il n'est pas possible de déterminer l'épaisseur de ces couches par AFM par exemple, à cause de la présence des nanoparticules d'Au déposées. En effet, celles-ci ont une taille moyenne de 17 nm, et donc la rugosité du film d'Au est bien plus importante que l'épaisseur d'une monocouche de $MoSe_2$ (de l'ordre de 0.7 nm)[24].
Dans la figure 5.5A, La région (a) correspond aux nanoparticules d'Au sur le substrat de SiO_2, les régions (b-f) correspondent aux nanoparticules d'Au déposées sur différentes épaisseurs de $MoSe_2$. Les spectres de photoluminescence présentés dans la figure 5.5C ont été mesurés dans les différentes régions (a-f) indiquées dans la figure 5.5A. Pour rappel, dans cette gamme spectrale (550-720 nm), il s'agit de la photoluminescence des nanoparticules d'Au. On peut clairement constater sur la figure 5.5C, que plus l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ est importante et plus l'intensité de l'émission de photoluminescence des nanoparticules est faible. Ainsi, le quenching de la photoluminescence augmente avec le nombre de monocouches de $MoSe_2$. Pour étudier systématiquement cet effet, une cartographie de la photoluminescence a été réalisée sur le feuillet de $MoSe_2$ présentée de la figure 5.5B. Par ailleurs, afin de quantifier le phénomène d'extinction de la photoluminescence, nous définissons un facteur de quenching comme suit :

$$Q = 1 - \frac{I_{PL}(x,y)}{I_{PLAu@SiO_2}} \tag{5.1}$$

où $I_{PL}(x,y)$ est l'intensité intégrée dans la gamme spectrale 550-720 nm de l'émission de photoluminescence des nanoparticules d'Au sur $MoSe_2$ en chaque point sondé, et $I_{PLAu@SiO_2}$ est l'intensité intégrée dans la même gamme spectrale, des nanoparticules d'Au sur SiO_2. Celle-ci dépend très peu du point exploré et a été donc moyennée sur l'ensemble des points situés en dehors de la couche de $MoSe_2$. Le facteur de quenching ainsi défini est donc de 100 % quand la photoluminescence des nanoparticules d'Au sur $MoSe_2$ est complètement éteinte, et minimal égal à 0 (pas de quenching) quand elle est identique à celle des nanoparticules sur SiO_2. L'image présentée dans la Figure 5.5D, montre que le facteur de quenching Q passe de 20 % pour l'épaisseur de $MoSe_2$ la plus faible, à 100 % pour les couches les plus épaisses. Dans les régions d'épaisseur constante, il est relativement uniforme. Ces observations suggèrent que le processus d'émission de la photoluminescence par les nanoparticules d'Au est grandement affecté par la présence de la couche de $MoSe_2$: il est de moins en moins efficace quand l'épaisseur de la couche augmente. Ceci doit être mis en regard avec l'extinction totale de la photoluminescence de la couche de $MoSe_2$ discutée plus haut (Figures 5.4A, 5.4B). Une interprétation complète du phénomène de quenching doit s'appuyer sur ces deux constations. Dans la littérature, seul le quenching de la photoluminescence des couches de TMD a été pris en compte[1, 25, 26]. L'influence des couches elles-mêmes sur les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules d'Au déposées n'a jamais été considérée jusqu'à présent.

II.1.1 Origines du quenching de la photoluminescence

II.1.2 Transfert de charges

L'interface entre un métal et un semiconducteur forme une jonction Schottky à travers laquelle ont lieu des transferst de charges électroniques du semiconducteur vers le métal ou l'inverse en fonction de leurs travaux de sortie respectifs et de leurs niveaux d'énergies de conduction et de valence. Les travaux de sortie de $MoSe_2$ et de l'Au sont respectivement 4.2 et 5.1 eV[11]. Ces valeurs sont mesurées par Spectroscopie de Photoémission Ultra-Violet (UPS). L'offset entre les niveaux de Fermi des deux matériaux est donc de 0.9 eV. Une fois le semiconducteur et le métal mis en contact, l'interface ainsi formée est le siège de courbures des bandes électroniques tendant à aligner les niveaux de Fermi dans les deux matériaux[27]. Comme le montre le schéma de la Figure 5.6, après excitation optique, les électrons photo-générés dans la bande de conduction de $MoSe_2$ ont une énergie supérieure aux états électroniques vides situés au dessus du niveau de Fermi dans l'Au, ils vont donc pouvoir passer du semiconducteur vers le métal, c'est le phénomène de transfert d' électrons. Les trous photo-générés dans le $MoSe_2$ y restent car cela coûterait de l'énergie aux électrons de la bande d du métal de venir les combler. Autrement dit, il n'y a pas de transfert de trous du semiconducteur vers le métal. Les paires électron-trous photo-excitées sont donc séparées spatialement : les électrons dans l'Au et les trous dans la couche de $MoSe_2$. La probabilité qu'ils se recombinent de façon radiative est négligeable à cause du faible recouvrement de leurs fonctions d'ondes. C'est le phénomène d'extinction ou de quenching de la photoluminescence de $MoSe_2$. Il faut souligner que nous considérons ici la bande d de l'Au comme principale bande de valence du métal car elle est caractérisée par une très forte densité d'états comparée à la bande s beaucoup plus dispersive. Voyons maintenant comment le schéma de bandes présenté dans la figure 5.6 permet d'expliquer également l'extinction de la photoluminescence des nanoparticules d'Au.

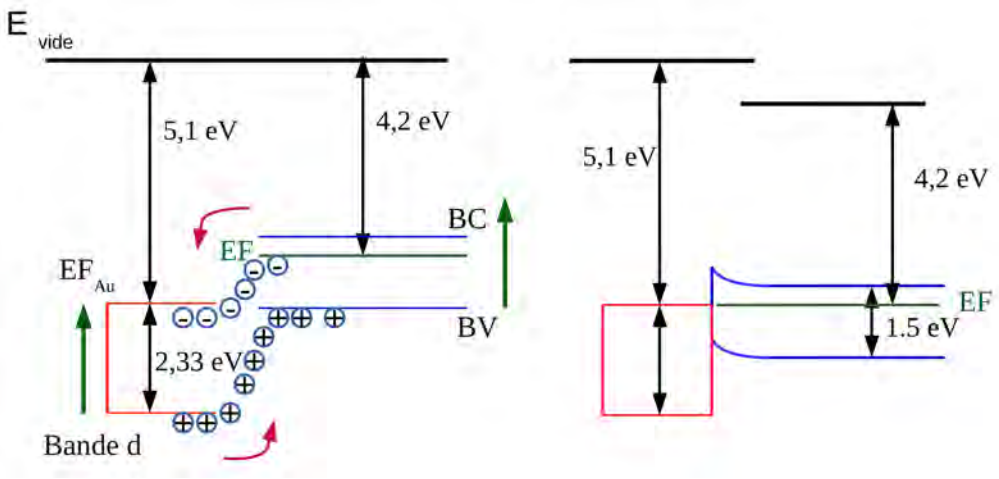

FIGURE 5.6 – Diagrammes d'énergie de $MoSe_2$ et de l'Au montrant les positions relatives des niveaux de Fermi des deux matériaux avant (à gauche) et après (à droite) contact. Les directions des flèches en magenta représentent le sens de transfert de porteurs de charge entre $MoSe_2$ et l'Au, la flèche verte représente l'excitation optique de 532nm.

En complément de la Figure 5.6, est présentée dans la figure 5.7, la contribution des transitions électroniques interbandes aux parties réelles et imaginaires de la réponse diélectrique de l'Au. Celle-ci est extraite en soustrayant la contribution plasmonique intrabandes, décrite par le modèle de Drude, à la réponse diélectrique expérimentale de l'or massif[28].

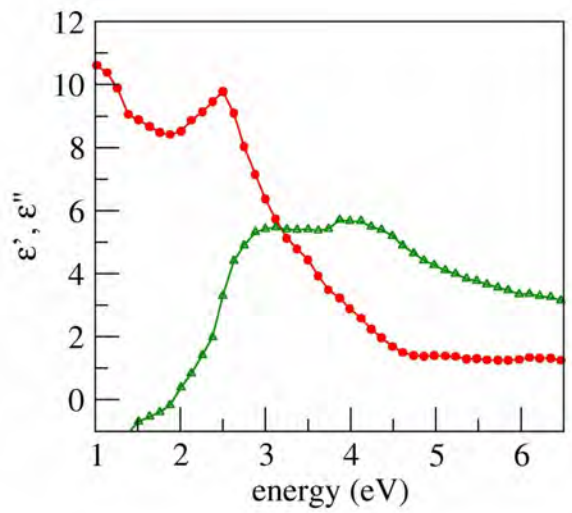

FIGURE 5.7 – Les parties réelle $\varepsilon'(rouge)$ et imaginaire ε'' (verte) de la fonction diélectrique interbandes de l'Au. D'après Johnson et Christy [28].

.

Comme on peut le voir sur la partie imaginaire de la réponse diélectrique interbandes, l'or présente une bande d'absorption optique autour de 2.5 eV due essentiellement aux transitions électroniques de la bande de valence d vers les états de conduction s situés au dessus du niveau de Fermi[29]. L'excitation optique utilisée dans nos expériences (532 nm, 2.33 eV) est très proche en énergie de ces transitions. Les paires électron-trou photo-générées se recombinent de façon radiative dans l'or donnant lieu à une émission de photoluminescence dans une large gamme (550-700 nm) comme observé dans les Figures 5.4D, 5.4E.
Dans le cas de nanoparticules d'Au déposées sur $MoSe_2$, compte tenu du transfert d'électrons du semiconducteur vers le métal discuté précédemment, on devrait s'attendre à une augmentation de la photoluminescence des nanoparticules d'Au et non pas une extinction comme observé sur la figure 5.4C, 5.4D. En effet, l'apport d'électrons supplémentaires, au dessus du niveau de Fermi, devrait augmenter la probabilité de recombinaisons radiatives avec les trous photo-générés essentiellement dans la bande d du métal, contrairement à ce que l'on constate sur la figure 5.4C, 5.4D.
Si l'on examine le schéma de la Figure 5.6, on peut voir que la bande d de l'Au est à plus faible énergie que la bande de valence de $MoSe_2$, compte tenu des travaux de sorties et des transitions électroniques entre états de valence et de conduction dans les deux matériaux. Ainsi, il est énergétiquement favorable pour un trou photogénéré dans la bande d de l'Au de se transférer vers la bande de valence de $MoSe_2$, ou autrement dit, à un électron de la bande de valence de $MoSe_2$ de venir combler un trou photo-généré dans l'Au. Ce phénomène de transfert de charge, cette fois-ci de trous de l'Au vers le $MoSe_2$, expliquerait l'extinction de l'émission de photoluminescence des nanoparticules d'Au.
En effet, la disparition des trous de la bande d de l'Au diminue la probabilité, ou encore le nombre, de recombinaisons radiatives dans l'Au. Les résultats présentés dans la Figure 5.5 indiquent clairement que l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ accentue le phénomène d'extinction de la photoluminescence des nanoparticules d'Au. Effectivement, la densité d'états électroniques augmente avec le nombre de couches, et donc le réservoir d'états de valence de $MoSe_2$ disponibles et pouvant accueillir des trous de la bande d de l'Au. Un plus grand nombre de trous seraient ainsi transférés du métal vers le semiconducteur, conduisant à une diminution du nombre de recombinaisons radiatives dans le métal. L'émission de la photoluminescence des nanoparticules d'Au s'en trouverait d'autant plus diminuée. Le mécanisme de transfert de charges à double sens, du semiconducteur vers le métal pour les électrons et du métal vers le semiconducteur pour les trous, explique bien les résultats obtenus sur la diminution de l'émission de photoluminescence à la fois des monocouches de $MoSe_2$ et des nanoparticules d'Au. Il complète l'interprétation, rapportée dans la bibliographie, qui ne considérait que le transfert d'électrons et ne portait que sur le quenching de la photoluminescence des couches de TMD supportant des nanoparticules d'or.

II.1.3 Effets de contrainte

Une caractéristique remarquable des monocouches de TMD est la grande sensibilité de leur structure de bande électronique à l'interaction avec le substrat qui les supporte[30], avec des molécules adsorbées[31] ou encore à des effets de contraintes et de déformation[32]. En particulier, des études menées sur des couches de TMD déposées sur des substrats flexibles ont permis de mettre en évidence un changement important en fonction de la déformation imposée[32, 33, 34, 35, 36, 37]. La structure de bande électronique d'une monocouche de TMD présente un gap directe au point K de la zone de Brillouin (voirle chapitre 1). Cependant, sous l'action d'une contrainte extensive, imposant des déformations de l'ordre de quelques pourcents, l'énergie du gap direct au point K diminue plus lentement que celle du gap indirecte ΓK, le croisement ayant lieu pour une déformation autour de 2.7% comme le montre la figure 5.8. Le passage d'une monocouche à gap direct à un gap indirect altère l'émission de photoluminescence comme rapporté dans plusieurs articles[35, 38]

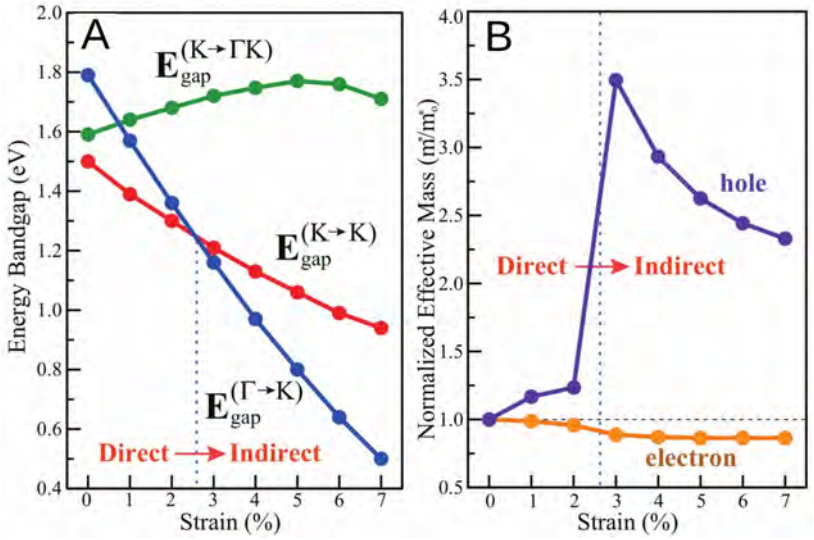

FIGURE 5.8 – Evolution en fonction d'une contrainte de traction biaxiale appliquée sur la couche de $MoSe_2$ A)du gap direct ($K \to K$) et des gaps indirectes ($\Gamma \to K$)et ($K \to \Gamma K$) et B) des masses effectives des électrons et des trous, tirée de la référence[38].

Comme discuté en I, sur les couches de $MoSe_2$, l'or a tendance à croître de façon épitaxiale malgré un fort désaccord de maille Au/$MoSe_2$ de l'ordre de 24%. En outre, le dépôt d'Au s'effectue à 600°C. Lors du refroidissement et le retour à la température ambiante, une contrainte, due à la différence entre les coefficients d'expansion thermique de l'Au et du $MoSe_2$, apparaît. Ces contraintes imposées par la formation des nanoparticules d'Au induisent des déformations locales, élastiques de la couche de $MoSe_2$, déformations qui peuvent jouer un rôle dans le phénomène de quenching de la luminescence[32, 33, 34, 35, 36, 37].
La spectroscopie Raman est une technique de choix pour la caractérisation des contraintes/déformations dans les matériaux cristallins. En effet, les phonons sont

très sensibles aux effets de contrainte/déformation puisqu'ils impliquent les vibrations des liaisons interatomiques qui peuvent être étirées ou comprimées par les contraintes.

II.2 Diffusion Raman

La figure 5.9, présente les spectres Raman de monocouches de $MoSe_2$ sans et avec nanoparticules déposées. L'excitation (à 532 nm) est non résonante avec les excitons A (785 nm) et B (700 nm) de $MoSe_2$. Comme discuté dans le chapitre 1, les spectres Raman de $MoSe_2$ sont constitués essentiellement des modes de vibration A_1' et E' correspondant aux vibrations des liaisions Mo-Se, respectivement, hors et dans le plan des couches.

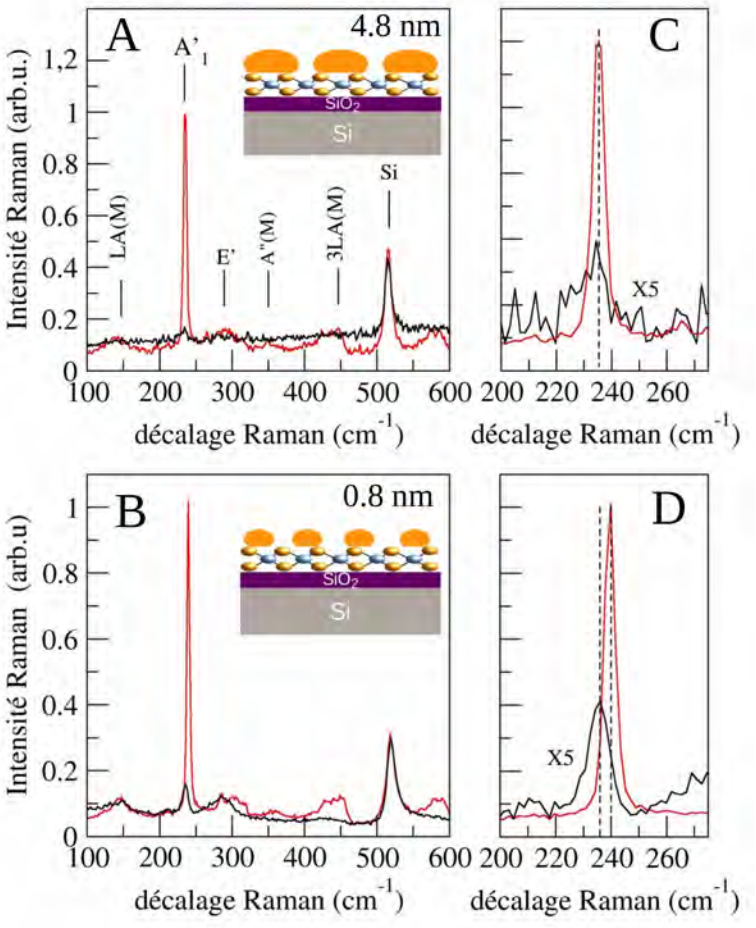

FIGURE 5.9 – A, B) Spectres de diffusion Raman des monocouches de $MoSe_2$ non couvertes (en rouges) et couvertes (en noir) par les nanoparticules d'Au déposées avec les épaisseurs équivalentes de 4.8 et 0.8 nm, respectivement. C, D) Région spectrale (200-275 cm^{-1}) des figures A et B, centrées sur le mode vibrationnel A_1'. Le mode A_1' de Au@$MoSe_2$ est multiplié $\times 5$ pour plus de clarité.

On peut constater trois effets du dépôt de nanoparticules d'Au.
Premièrement, la chute drastique de l'intensité Raman des modes vibrationnels de $MoSe_2$, particulièrement celle du mode A_1' qui disparaît presque totalement pour le dépôt de 4.8 nm d'épaisseur. Pour le dépôt de 0.8 nm, il est encore clairement visible. On peut remarquer que les intensités Raman du mode vibrationnel du silicium à 520 cm^{-1}, mesuré avec les couches couvertes et non couvertes par les nanoparticules d'Au, restent comparables (et même identiques dans le cas du dépôt de 0.8 nm). Ceci montre que la disparition partielle ou totale du signal Raman de la couche de $MoSe_2$ ne peut pas être attribuée à une absorption optique des nanoparticules d'Au. Celle-ci atténuerait le signal du substrat de silicium sousjacent.
Deuxièmement, le décalage vers le rouge du pic Raman du mode A_1' est de 5,7 cm^{-1}, tel qu'on peut le mesurer par comparaison des spectres des couches de $MoSe_2$ non couvertes et couvertes par les nanoparticules d'Au (épaisseur déposée de 0.8 nm, Figure 5.9 D). Ce décalage est difficile à quantifier pour le mode E' à cause de la faible intensité Raman diffusée. De même pour les modes A_1' et E' dans le cas du dépôt de 4.8 nm.
Troisièmement, comparé à celui observé dans les couches non couvertes, le pic Raman du mode A_1' de la couche couverte par les nanoparticules d'Au est élargi de 67,5% .
Des calculs DFT menés par Hozum et al[38], ont montré que les deux modes A_1' et E' se décalent vers les basses fréquences sous l'action d'une contrainte biaxiale extensive. Ces calculs montrent qu'une déformation de 1% engendre un décalage du mode A_1' de 9 cm^{-1}. Pour le dépôt de 0.8 nm d'épaisseur, le décalage mesuré (Figure 5.9D) est de 5.7 cm^{-1} et si l'on attribuait ce décalage au seul effet de la déformation de la couche de $MoSe_2$, imposée par les nanoparticules d'Au, celle-ci serait de 0.6%. Notons que cette déformation est en dessous des 2.7% nécessaires au croisement des gap direct et indirect du $MoSe_2$[38] et qui serait responsable d'une diminution de l'intensité d'émission de la photoluminescence discuté en II.
Par ailleurs, Chakraborty et al[39] ont montré, dans le cas de MoS_2, que le dopage de la couche entraîne un élargissement et un décalage du mode de vibration A_1' vers les basses fréquences à cause des interactions électron-phonons. Dans le cas des couches de $MoSe_2$ supportant les nanoparticules d'Au, le transfert de charges pourrait être à l'origine d'un tel effet et contribuer ainsi au décalage et à l'élargissement du mode. A_1'. La diminution drastique de l'intensité Raman observée pour le mode A_1' (Figure 5.9) est très probablement due à la formation de l'interface Au-$MoSe_2$ et plus particulièrement de liaisons Au-Se modifiant très fortement la dynamique vibrationnelle de la couche. En effet, ce mode correspondant aux vibrations des atomes de sélénium perpendiculairement à la surface de la couche. Ces atomes sont libres de se mouvoir dans cette direction dans le cas des couches de $MoSe_2$ sans dépôt de nanoparticules d'Au. Par ailleurs, l'interaction avec la surface de SiO_2 est du type Van der Waals, c.a.d relativement faible. La formation des nanoparticules d'or impose de nouvelles conditions aux limites aux vibrations atomiques : les atomes de sélénium liés de façon forte avec les atomes d'or sont maintenant contraints mécaniquement, ce qui peut non seulement décaler en fréquence le mode de vibration associé mais

également affecter grandement son intensité Raman.
Il faut aussi souligner que les effets de désordre dus à l'introduction de défaut structuraux, du type dislocations et/ou défauts d'empilement, peuvent induire un décalage et un élargissement des raies Raman accompagnés d'une diminution monotone de leur intensité, suivant la courbe de dispersion du mode considéré[40]. Cependant, ils ne peuvent à eux seuls expliquer la diminution drastique du signal Raman observée dans la figure 5.9.
En résumé les mesures de spectroscopie Raman révèlent la présence de contraintes induisant une déformation de la couche de l'ordre de 0.6 %. Bien que pouvant jouer un rôle dans l'atténuation de l'émission de photoluminescence, elle reste plus faible que la déformation de croisement des gaps direct et indirect. Elle ne peut pas à elle seule expliquer l'extinction quasi-totale de la photoluminescence de $MoSe_2$ observée sur les figure 5.4A et 5.4B. De plus, on ne s'attend pas à une influence de cette contrainte sur la structure de bande de l'Au et donc ses propriétés d'émission optique. De même pour les effets de désordre, qui malgré leur contribution potentielle à l'élargissement du mode A_1', restent modérés. En effet, comme le montre le spectre de la figure 5.9, le pic Raman associé reste bien défini. Ces mesures renforcent l'interprétation de l'extinction de la photoluminescence en termes de mécanismes de transfert de charges.

II.3 Effets de la densité/taille des nanoparticules d'Au

Comme le montre la Figure 5.1, une augmentation de l'épaisseur équivalente de la couche d'Au déposée se traduit par une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules formées et du taux de couverture de la surface de $MoSe_2$ par l'Au[41]. Pour les deux épaisseurs déposées (4.8 et 0.8 nm), l'extinction de la photoluminescence de $MoSe_2$ est totale (Figures 5.4A, 5.4B). Il est intéressant d'examiner les situations où l'extinction n'est que partielle. Pour cela il faut réduire encore l'épaisseur équivalente du dépôt d'Au.
Plutôt que de réaliser plusieurs dépôts, nous avons tiré profit de la transition entre zones masquée et non masquée de l'échantillon réalisé avec le dépôt de 0.8 nm d'Au (Figure 5.15 de l'annexe de ce chapitre). En effet, dans cette zone de bord de masque, on s'attend à un gradient d'épaisseur, c'est à dire à un gradient de densité et de taille de particules. En fait, le contact masque/surface n'étant pas parfait, les atomes d'Au peuvent s'immiscer sous le masque et des nanoparticules d'Au peuvent se former avec une densité qui décroît, sur plusieurs dizaine de micromètres, au fur et à mesure qu'on s'éloigne du bord du masque. Certaines couches de $MoSe_2$ se trouvent dans cette zone de transition (figure 5.15) et offrent donc la possibilité d'étudier le changement de leurs propriétés de photoluminescence et de diffusion Raman en fonction de la densité/taille des particules d'Au.
La figure 5.10, montre une image optique en champ sombre d'une couche de $MoSe_2$, de forme triangulaire, située près de la zone de transition de bord de masque (Figure 5.15 de l'annexe). Les points brillants, présentant une forte diffusion et dispersés à la surface de la couche sont des sur-épaisseurs de $MoSe_2$ de quelques monocouches,

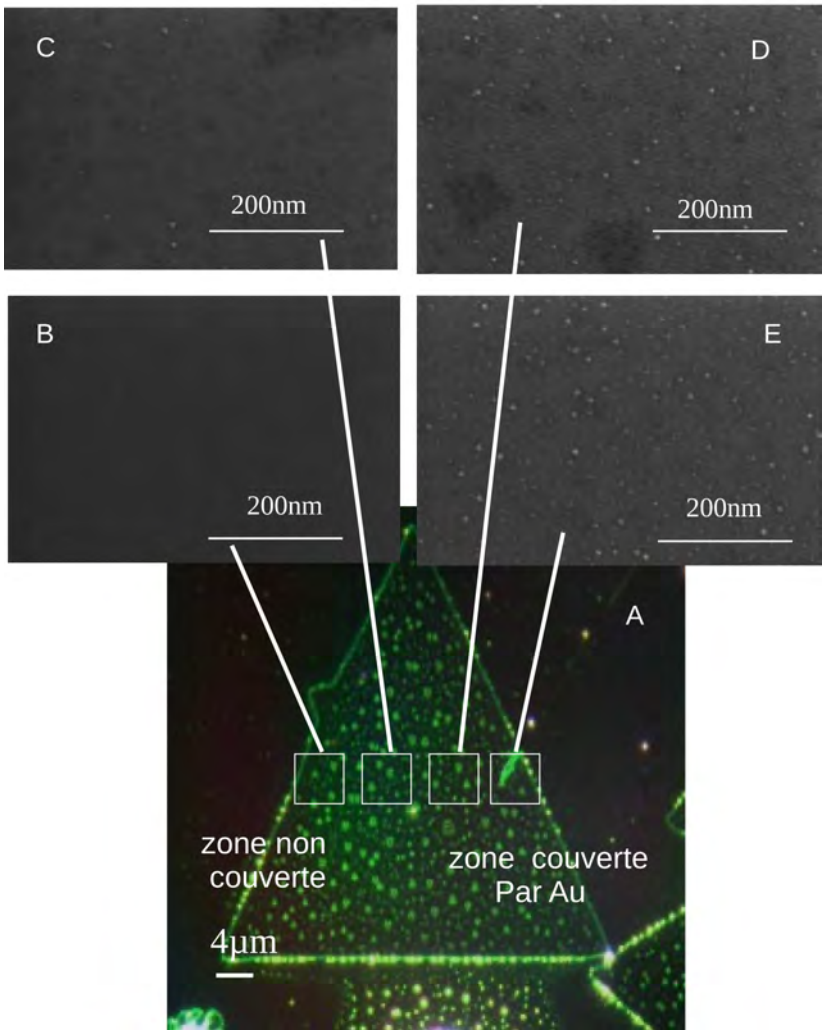

FIGURE 5.10 – A) Image optique en champ sombre d'une couche de $MoSe_2$ située près de la zone de transition, entre les parties couvertes et non couvertes par les nanoparticules d'Au. L'épaisseur nominale du dépôt est de 0.8 nm. B, C, D, E) Images de microscopie électronique à balayage (×350000) enregistrées dans les zones indiquées sur A.

sources de diffusion optique, à ne pas confondre avec les nanoparticules d'Au. Leur taille est de quelques centaines de nanomètres. Les images de microscopie électronique à balayage (Figure5.10), permettent de vérifier l'existence d'un gradient de densité de nanoparticules d'Au sur ce triangle, sur lequel, nous avons réalisé une cartographie de l'émission de photoluminescence et de la diffusion Raman par le mode A_1'. Les résultats sont présentés dans la figure 5.11.

La cartographie des spectres de photoluminescence montre l'augmentation d'un facteur 6 de l'intensité du signal d'émission de la couche de $MoSe_2$, au passage de la zone couverte à la zone non-couverte pas les nanoparticules d'Au du triangle présenté dans la figure5.11A. Dans la zone couverte, l'extinction n'est pas totale car la

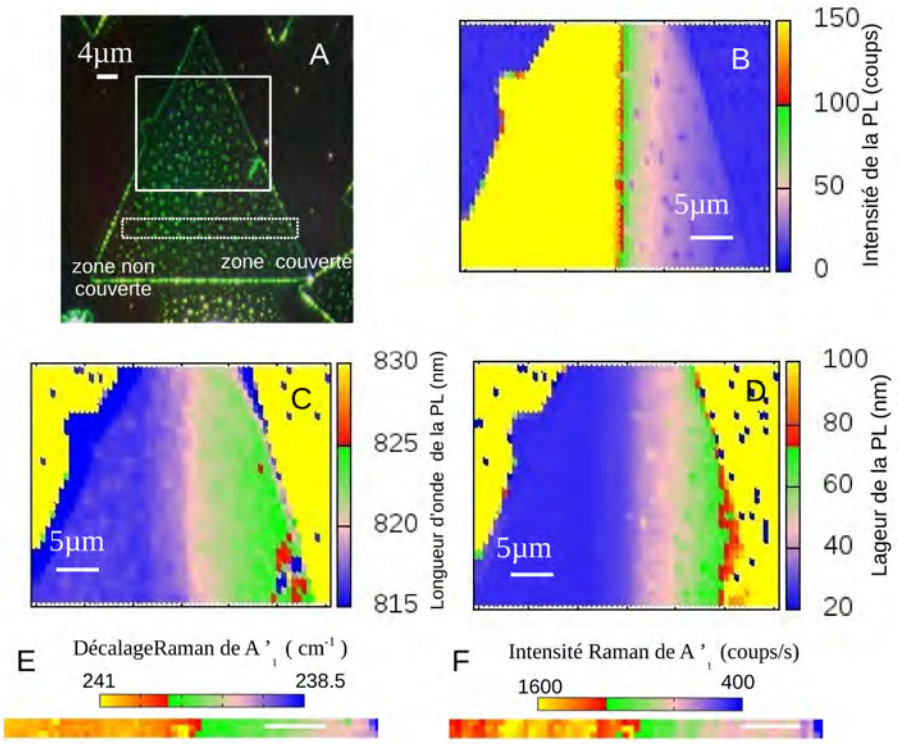

FIGURE 5.11 – A)Image optique en champ sombre d'un triangle située à une vingtaine de microns de la zone de transition, entre les parties couvertes et non couvertes de dépôt d'Au d'épaisseur équivalente 0.8 nm. B,C,D) Cartographies, dans la zone encadrée dans A, respectivement, cartographie de l'intensité maximale d'émission de la photoluminescence , de sa longueur d'onde et de sa largeur spectrale (largeur à mi-hauteur du pic d'émission). E,F) Respectivement profils de l'intensité et du décalage Raman du pic associé au mode A_1', enregistrés sur quelques lignes à l'intérieur de la zone encadrée en pointillés dans A. L'échelle en x et y des cartes Raman est de $5\mu m$. La photoluminescence et la diffusion Raman sont excités à 532 nm.

couche de $MoSe_2$ se situe dans une région où la densité de particule n'a pas encore atteint sa valeur maximale comme dans la figure 5.2F pour le dépôt de 0.8 nm.
Le pic d'émission se décale vers le bleu à sa longueur d'onde d'émission habituelle (815 nm) pour une monocouche de $MoSe_2$ tout en s'amincissant : sa largeur à mi-hauteur diminue d'un facteur 3.
Par ailleurs, la cartographie de la diffusion Raman, réalisée sur quelques lignes à travers la zone de transition, montre que le pic Raman associé au mode A_1' regagne de l'intensité et se décale vers sa fréquence nominale $241cm^{-1}$ au fur et à mesure que la densité des nanoparticules d'Au diminue (Figures 5.11E, 5.11F)
Ces résultats montrent que le phénomène d'extinction de la photoluminescence est déterminé par la densité/taille des nanoparticules d'Au.

Dans le schéma de transfert de charges (Figure 5.6), celles-ci agiraient comme des pièges pour les électrons photo-générés. La probabilité de capture des porteurs va être déterminée pour partie par la densité des particules, c.a.d par la distance inter-particules, ainsi que par la longueur de diffusion des porteurs libres. Ici on considère que celle-ci est limitée par la formation d'excitons puisque c'est la recombinaison radiative de ceux-ci qui constitue notre signal de sonde. Dans le cas où la longueur de diffusion des porteurs est très petite devant la distance inter-particules on s'attend à ce que des paires électron-trou photo-générées, dans l'espace inter-particules, aient le temps de former des excitons se recombinant de façon radiative en donnant le signal de photoluminescence caractéristique.
Seuls les porteurs situés à une distance, des nanoparticules d'Au, comparable à leur longueur de diffusion seraient très rapidement piégés et leur contribution à l'émission de photoluminescence perdue. Dans le cas contraire, d'une distance inter-particules d'Au bien plus petite que la longueur de diffusion des porteurs, la quasi-totalité des porteurs seraient piégés (électrons transférés vers l'Au et trous de l'Au vers le $MoSe_2$). La taille des particules joue également un rôle : les porteurs générés dans les régions couvertes par les nanoparticules sont immédiatement piégés : plus la taille des particules est grande et plus le piégeage des porteurs situés dans les régions couvertes par les nanoparticules est important. Cette tentative d'interprétation expliquerait les observations expérimentales résumées dans la figure 5.11. En effet, dans une situation intermédiaire où la longueur de diffusion est comparable à la distance inter-particules d'Au, certains porteurs auront formé des excitons se recombinant de façons radiative et d'autres non, donnant ainsi une intensité d'émission de photoluminescence atténuée mais mesurable (Figure 5.11B). Dans cette hypothèse, seuls les porteurs libres seraient piégés par le mécanisme de transfert de charges. Le piégeage des excitons eux mêmes ou l'effet des nanoparticules sur leur efficacité de recombinaison radiative ne sont pas pris en compte. Des mesures complémentaires, de spectroscopies optiques résolues en temps (absorption et émission) devraient permettre d'explorer cette hypothèse en sondant la dynamique du processus de quenching de la photoluminescence.

III Comparaison avec SiO_2 @$MoSe_2$

Il est intéressant de comparer les effets du dépôt des nanoparticules d'Au avec ceux induits par d'autre matériaux non métalliques n'induisant pas à priori de transfert de charges. Pour cela nous avons mené des études sur des couches de $MoSe_2$ sur lesquelles a été déposée une couche d'une dizaine de nanomètre de SiO_2.
En effet, le travail de sortie d'un électron de conduction dans SiO_2 est de 0.8 eV [42]. Le SiO_2 est donc une barrière de potentiel pour les électrons de conduction de $MoSe_2$ dont le travail de sortie est de l'ordre de 4 eV (Figure 5.6). Un dépôt d'une épaisseur de 10 nm de SiO_2 a été réalisé sur des couches de $MoSe_2$ par pulvérisation cathodique. La couche de silice a été pulvérisé sur un substrat de $MoSe_2/SiO_2$ à 25°C, sous une pression de 0.5 Pa et à une vitesse dépôt de 0.25 nm/min. Dans ces conditions expérimentales on obtient un film continu de silice amorphe. De ce fait,

il n'y a pas de relation épitaxiale entre la silice déposée et la couche de $MoSe_2$ et on ne s'attend donc pas à une contrainte dans le $MoSe_2$.

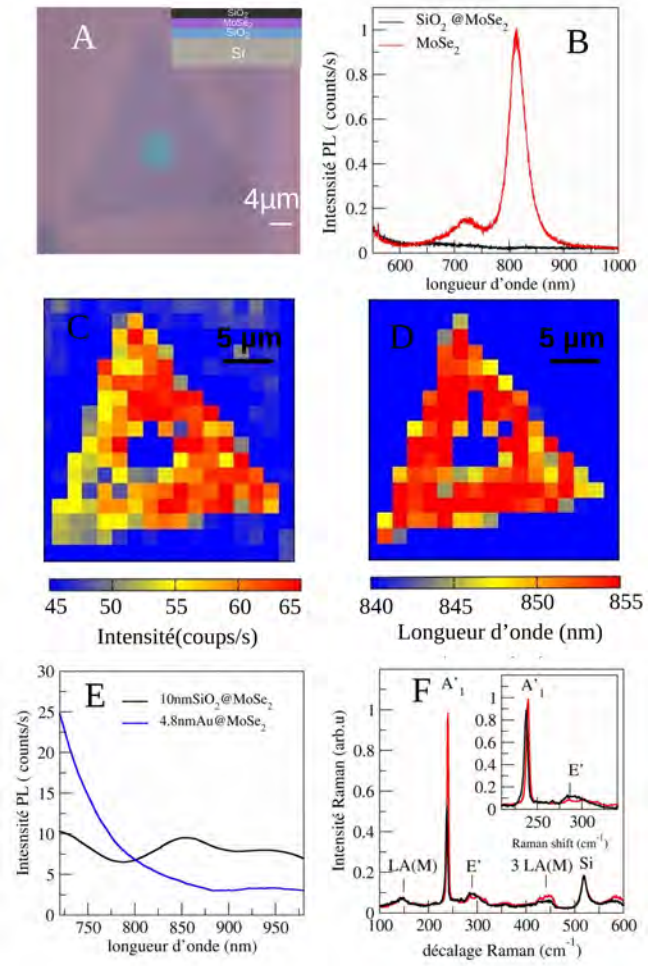

FIGURE 5.12 – A) Image optique d'une couche de $MoSe_2$ couverte par un dépôt d'une épaisseur moyenne de 10 nm de SiO_2. Elle possède une sur-épaisseur, certainement de plusieurs mono-couches, en son centre. B) Spectre de photoluminescence de la couche (noir) comparé à celui d'une couche de référence, non couverte (rouge). C,D) Respectivement cartographie de l'intensité maximale et de la longueur d'onde d'émission de photoluminescence de la couche de $MoSe_2$ couverte par le SiO_2. E) Comparaison entre les spectres de photoluminescence des couches de $MoSe_2$ sur lesquelles ont été déposés 4.8 nm d'Au et 10 nm de SiO_2. F) Spectres de diffusion Raman de la couche de $MoSe_2$ couverte de SiO_2 (noir) et d'une couche de référence non couverte(rouge) ; l'insert est un agrandissement de la région spectrale Raman des modes A_1' et E' de $MoSe_2$. Le spectre Raman de SiO_2@$MoSe_2$ est multiplié $\times 1.5$ pour plus de clarté. Les spectres de photoluminescence et de diffusion Raman ont été excités avec un laser de 532 nm.

La figure 5.12, présente une image optique en champ clair d'une couche de $MoSe_2$ couverte de 10 nm de silice. Son spectre de photoluminescence est comparé à celui d'une couche de $MoSe_2$ de référence (Figure 5.12B). Une extinction de la photoluminescence est observée. Néanmoins, cette extinction n'est pas totale comme dans le cas du dépôt des nanoparticules d'Au, une bande d'émission centrée autour de 850 nm est clairement visible (Figure5.12E). Une étude systématique de la PL a été réalisée sur cette couche. La cartographie de l'intensité d'émission, intégrée dans la gamme 840-860 nm, confirme la présence de cette bande. Sa disparition dans la région centrale de la couche, là où l'épaisseur de $MoSe_2$ est plus importante, montre que cette émission est bien liée à la recombinaison radiative dans $MoSe_2$. En effet, le passage de une à deux monocouches ou plus, se traduit par une atténuation importante du signal de photoluminescence due au passage du gap direct à indirect.
Le spectre de diffusion Raman de la couche de $MoSe_2$ couverte de silice ne présente pas de changements drastiques par rapport à celui d'une couche de $MoSe_2$ de référence en comparaison des couches couvertes par les nanoparticules d'Au (Figure 5.9). Néanmoins, on peut noter un léger décalage de 0.33 cm^{-1} et un élargissement de 4,3%, du pic Raman associé au mode A_1' ainsi qu'une diminution de son intensité de près de la moitié. Cette diminution peut être mise sur le compte de la sensibilité du mode A_1' à toute perturbation de la surface de la couche de part les vibrations des atomes de Se impliquées dans ce mode. La présence des bandes de diffusion Raman associées aux modes du second ordre prouve que les effet de désordre, dus au dépôt de la couche de silice, sont modérés.
Comme pour les dépôts de nanoparticules d'Au sur $MoSe_2$, nous avons choisi une couche de $MoSe_2$ située à coté du bord de masque à la transition entre les parties couverte/ non couverte par la couche de SiO_2. Dans cette zone, une diminution graduelle de l'épaisseur de SiO_2 est attendue. Les cartographies de l'émission de photoluminescence montrent que en passant de la zone couverte à la zone non couverte par la silice (i) le quenching passe de 40% à 0 % (Figure 5.13D) (ii) le maximum d'émission se recentre autour de 812 nm (Figure 5.13B) (iii) la largeur spectral de l'émission diminue (Figure 5.13C). La cartographie de diffusion Raman montrent que le mode A_1' perd 50 % de son intensité sur la partie couverte et la regagne totalement dans la partie non couverte (Figure 5.13E). En résumé, les observations faites sur les couches de $MoSe_2$ couvertes de nanoparticules d'Au et d'une couche de silice amorphe sont très similaires : quenching de la photoluminescence, atténuation de l'intensité de diffusion Raman du mode A_1', décalage vers les basses fréquences et élargissement de celui-ci. Cependant, ces modifications sont beaucoup moins marquées dans le cas du dépôt de silice. Autant, dans le cas des couches de $MoSe_2$ recouvertes de nanoparticules d'Au, le transfert de charges joue un rôle dans le quenching de l'émission de photoluminescence, dans le cas des couches recouvertes de silice il ne peut être invoqué comme source du quenching. Les effets de contraintes locales et/ou d'un désordre structural (défauts ponctuels, dislocations) éventuels qui seraient introduits par la silice amorphe dans la couche de $MoSe_2$ ne semblent pas extrêmement importants comme l'attestent les spectres de diffusion Raman (Figure 5.12F) et ne devraient donc pas jouer un rôle important dans le phénomène d'extinc-

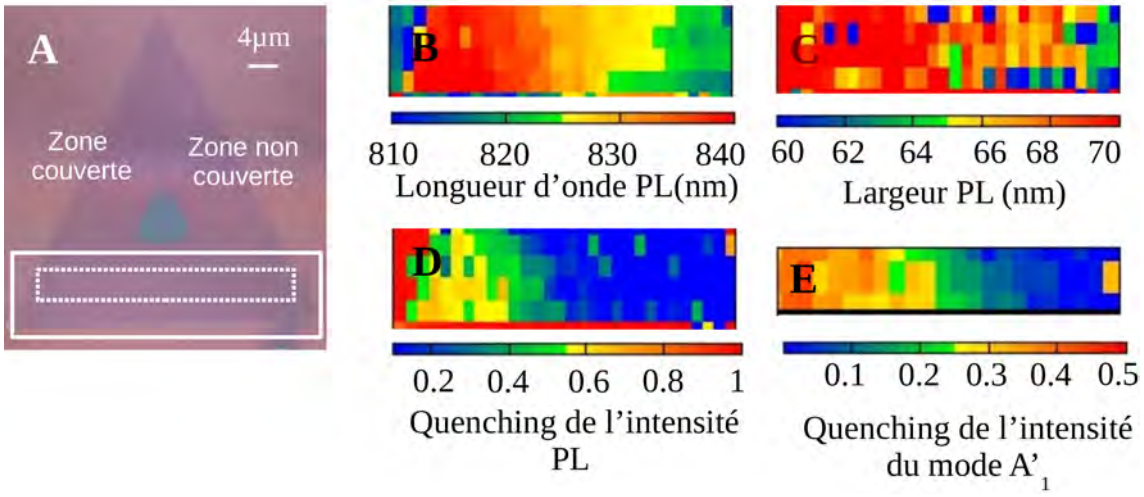

FIGURE 5.13 – A) Image optique en champ clair d'une couche de $MoSe_2$ située près de la zone de bord de masque, c.a.d. à la limite entre les parties couverte et non couverte par la silice. B, C, D) Cartographies acquises dans la zone encadrée dans la figure 5.13A de la longueur d'onde, de la largeur spectrale, du facteur de quenching de l'intensité maximale de l'émission photoluminescence de la couche de $MoSe_2$, respectivement. E) Carte du facteur de quenching de l'intensité Raman du mode A_1' enregistrée dans la zone encadrée en pointillés. Le facteur de quenching est défini selon l'éqaution5.1.

tion de la photoluminescence. Cependant, la couche de silice déposée peut atténuer l'émission de photoluminescence par exemple en piégeant les excitons formés sur des défauts présents dans la couche et/ou à l'interface $MoSe_2$-SiO_2, en déplaçant la distribution des charges autour des atomes de sélénium, superficiels en "contact" avec la silice, favorisant ainsi les mécanismes de recombinaisons non-radiative. Cette hypothèse demande à être testée par des investigations complémentaires en particulier de la nature de l'interface $MoSe_2$-SiO_2.

IV Conclusion

Nous avons réalisé le dépôt d'or sur des couches de $MoSe_2$ par la technique de pulvérisation cathodique, et mis en évidence la formation de nanoparticules d'Au suivant le mécanisme de croissance Volmer-Weber. Les mesures de l'intensité de photoluminescence sur ces systèmes hybrides ont révélé une extinction totale de l'émission radiative de la couche de $MoSe_2$. Plusieurs explications possibles de ce phénomène ont été discutées : (i) le passage de la structure de bande électronique de la couche de $MoSe_2$ d'un semiconducteur à gap direct à indirect à cause de la contrainte imposée par les nanoparticules d'Au (ii) le désordre structural causé par le dépôt d'Au sur $MoSe_2$ (iii) le transfert des électrons photo-générés de $MoSe_2$ vers l'Au.
La déformation moyenne de la couche de $MoSe_2$, qui serait due à la contrainte im-

posée par les nanoparticules d'Au, a été estimée au maximum à 0.6 % à partir des mesures de spectroscopie Raman, insuffisante pour atteindre le point de croisement des gaps direct-indirecte (autour de 2.7%). De plus, même dans l'hypothèse d'un passage à un gap indirect, la photoluminescence serait certes très atténuée mais encore détectable.
Les effets de désordre semblent modérés comme l'atteste la raie Raman associée au mode de vibration A' qui reste relativement bien définie.
Le mécanisme de transfert de charge, proposé dans les travaux publiés semble le plus plausible. Nous l'avons complété en étudiant l'émission de photoluminescence des nanoparticules d'Au, elle même atténuée par la couche de $MoSe_2$.
L'étude comparative avec les propriétés de photoluminescence et de diffusion Raman de couches de $MoSe_2$ couvertes de silice a révélé des effets tout à fait similaires à ceux observés dans le cas du dépôt d'or : atténuation de l'émission de photoluminescence, atténuation de l'intensité Raman associée au mode A' accompagnée d'un décalage vers les basses fréquences et d'un élargissement spectral. Cependant, ces effets sont beaucoup moins marqués dans la couche de $MoSe_2$ recouverte de SiO_2. Un mécanisme de transfert de charges photo-générées est difficilement invocable dans ce cas, vu les travaux de sortie de $MoSe_2$ et de SiO_2. S'ils existent, les effets de contrainte /déformation et de désordre restent faibles comme en attestent les spectres de diffusion Raman de la couche. Un piégeage des excitons sur des défauts présents à l'interface $MoSe_2$-SiO_2 ou un déplacement du nuage électronique autour des atomes de sélénium exposés au SiO_2 pourraient être à l'origine de l'atténuation de l'émission de photoluminescence et de la diffusion Raman du mode A'.
Cette dernière explication pourrait être invoquée également pour le cas des couches de $MoSe_2$ recouvertes de nanoparticules d'Au. En effet, on peut très bien imaginer une redistribution des charges électroniques localisées autour des atomes de sélénium à la formation des liaisons Au-Se. Le moment dipolaire de la transition excitonique s'en trouverait grandement diminué ainsi que la polarisabilité de la liaison Mo-Se ce qui pourrait atténuer à la fois l'émission de photoluminescence et l'intensité de diffusion Raman associé au mode A' (Figures 5.4, 5.9). Cet effet, différent de celui de transfert de charges libres photo-générées, invoque la nature de l'interface Au-Se. Le caractère covalent de la liaison Au-Se serait à l'origine d'une redistribution des charges électroniques plus marquée en comparaison de l'interface SiO_2-$MoSe_2$. Ceci mérite d'être exploré plus en détails notamment en s'appuyant sur des calculs, par exemple DFT (Density Functional Theory), qui permettraient de déterminer la nature de la liaison Au-$MoSe_2$ en examinant la redistribution des charges électroniques autour des atomes.
Bien que les raisons des changements de propriétés de luminescence des couches de $MoSe_2$ couvertes d'or et de silice ne soient pas encore tout à fait claires. Les études que nous avons menées apportent des données expérimentales nouvelles et des possibilités d'interprétations autres que celles invoquées jusqu'à présent dans la littérature. Des analyses théoriques s'appuyant sur des simulations numériques de l'interface Au-Se restent à faire, pour mettre le doigt sur l'effet dominant responsable des changements des propriétés optiques et électroniques des couches de $MoSe_2$ étudiées ici.

Références

[1] U. Bhanu, M. R. Islam, L. Tetard, and S. I. Khondaker, *Scientific Reports* **4**, 5575 (2014).

[2] C. Gong, C. Huang, J. Miller, L. Cheng, Y. Hao, D. Cobden, J. Kim, R. S. Ruoff, R. M. Wallace, K. Cho, X. Xu, and Y. J. Chabal, *ACS Nano* **7**, 11350 (2013).

[3] D. Zhang, Y.-C. Wu, M. Yang, X. Liu, C. Ã. CoileÃąin, M. Abid, M. Abid, J.-J. Wang, I. Shvets, H. Xu, B. S. Chun, H. Liu, and H.-C. Wu, *Scientific Reports* **6**, 30320 (2016).

[4] D. Zhang, Y.-C. Wu, M. Yang, X. Liu, C. Ã. CoileÃąin, H. Xu, M. Abid, M. Abid, J.-J. Wang, I. V. Shvets, H. Liu, Z. Wang, H. Yin, H. Liu, B. S. Chun, X. Zhang, and H.-C. Wu, *RSC Adv.* **6**, 99053 (2016).

[5] Y. Deng, M. Chen, J. Zhang, Z. Wang, W. Huang, Y. Zhao, J. P. Nshimiyimana, X. Hu, X. Chi, G. Hou, X. Zhang, Y. Guo, and L. Sun, *Nano Research* **9**, 1682 (2016).

[6] S. Shankar Singha, D. Nandi, and A. Singha, *RSC Advances* **5**, 24188 (2015).

[7] Y. Sun, K. Liu, X. Hong, M. Chen, J. Kim, S. Shi, J. Wu, A. Zettl, and F. Wang, *Nano Letters* **14**, 5329 (2014).

[8] H. Schmidt, F. Giustiniano, and G. Eda, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7715 (2015).

[9] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. BÃűttger, X. Zhang, J. BÃűrner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, O. Gordan, D. R. T. Zahn, S. M. d. Vasconcellos, and R. Bratschitsch, *Optics Express* **21**, 4908 (2013).

[10] Y. Zhang, T. R. Chang, B. Zhou, Y. T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H. T. Jeng, S. K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, and Z. X. Shen, *Nature Nanotechnology* **9**, 111 (2013).

[11] Y.-H. Chang, W. Zhang, Y. Zhu, Y. Han, J. Pu, J.-K. Chang, W.-T. Hsu, J.-K. Huang, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, T. Takenobu, H. Li, C.-I. Wu, W.-H. Chang, A. T. S. Wee, and L.-J. Li, *ACS Nano* **8**, 8582 (2014).

[12] R. Carles, P. Benzo, B. PÃŁcassou, and C. Bonafos, *Scientific Reports* **6**, srep39164 (2016).

[13] M. H. Jacobs, D. W. Pashley, and M. J. Stowell, *Philosophical Magazine* **13**, 129 (1966).

[14] D. W. Pashley, M. J. Stowell, M. H. Jacobs, and T. J. Law, *Philosophical Magazine* **10**, 127 (1964).

[15] G. Honjo and K. Yagi, *Journal of Vacuum Science and Technology* **6**, 576 (1969).

[16] W. A. Jesser and D. Kuhlmann Wilsdorf, *Journal of Applied Physics* **38**, 5128 (1967).

[17] Y. Zhou, D. Kiriya, E. E. Haller, J. W. Ager, A. Javey, and D. C. Chrzan, *Physical Review B* **93**, 054106 (2016).

[18] D. Kozawa, R. Kumar, A. Carvalho, K. K. Amara, W. Zhao, S. Wang, M. Toh, R. M. Ribeiro, A. H. C. Neto, K. Matsuda, and G. Eda, *Nature Communications* **5**, ncomms5543 (2014).

[19] L. Wu, W. Fang, and X. Chen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 17320

(2016).
[20] J. Zheng, C. Zhou, M. Yu, and J. Liu, *Nanoscale* **4**, 4073 (2012).
[21] A. Mooradian, *Physical Review Letters* **22**, 185 (1969).
[22] T. V. Shahbazyan, *Nano Letters* **13**, 194 (2013).
[23] G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen, *Physical Review B* **33**, 7923 (1986).
[24] J. C. Shaw, H. Zhou, Y. Chen, N. O. Weiss, Y. Liu, Y. Huang, and X. Duan, *Nano Research* **7**, 511 (2015).
[25] Y. Kang, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Bao, Y. Wang, X. Zhu, N. J. Halas, P. Nordlander, P. M. Ajayan, J. Lou, and Z. Fang, *Advanced Materials* **26**, 6467 (2014).
[26] Z. Li, Y. Xiao, Y. Gong, Z. Wang, Y. Kang, S. Zu, P. M. Ajayan, P. Nordlander, and Z. Fang, *ACS Nano* **9**, 10158 (2015).
[27] L. Lassabatere, *Revue de physique appliquÃle* **22**, 1469 (1987).
[28] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Physical Review B* **6**, 4370 (1972).
[29] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 164705 (2006).
[30] M. Buscema, G. A. Steele, H. S. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez, *Nano Research* **7**, 561 (2014).
[31] B. L. Li, J. Wang, H. L. Zou, S. Garaj, C. T. Lim, J. Xie, N. B. Li, and D. T. Leong, *Advanced Functional Materials* (2016).
[32] Y. Wang, C. Cong, W. Yang, J. Shang, N. Peimyoo, Y. Chen, J. Kang, J. Wang, W. Huang, and T. Yu, *Nano Research* **8**, 2562 (2015).
[33] A. Morales-Garcia, E. del Corro, M. Kalbac, and O. Frank, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2017).
[34] K. He, C. Poole, K. F. Mak, and J. Shan, *Nano Letters* **13**, 2931 (2013).
[35] C. R. Zhu, G. Wang, B. L. Liu, X. Marie, X. F. Qiao, X. Zhang, X. X. Wu, H. Fan, P. H. Tan, T. Amand, and B. Urbaszek, *Physical Review B* **88** (2013).
[36] J. O. Island, A. Kuc, E. H. Diependaal, R. Bratschitsch, H. S. van der Zant, T. Heine, and A. Castellanos-Gomez, *Nanoscale* **8**, 2589 (2016).
[37] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund, S. T. Pantelides, and K. I. Bolotin, *Nano Letters* **13**, 3626 (2013).
[38] S. Horzum, H. Sahin, S. Cahangirov, P. Cudazzo, A. Rubio, T. Serin, and F. M. Peeters, *Physical Review B* **87** (2013).
[39] B. Chakraborty, A. Bera, D. V. S. Muthu, S. Bhowmick, U. V. Waghmare, and A. K. Sood, *Physical Review B* **85** (2012).
[40] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Communications* **39**, 625 (1981).
[41] A. Axelevitch, B. Apter, and G. Golan, *Optics Express* **21**, 4126 (2013).
[42] N. Fujimura, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, *Japanese Journal of Applied Physics* **55**, 08PC06 (2016).

annexe

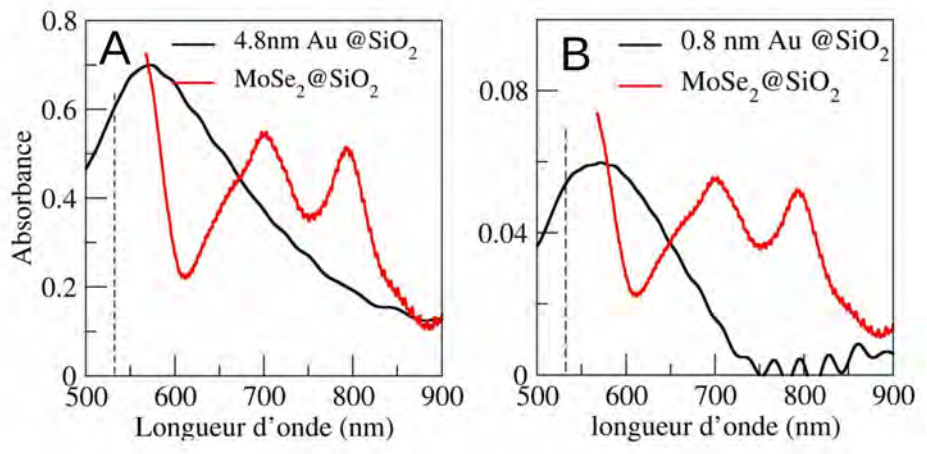

FIGURE 5.14 – A,B) spectres d'absorbance des nanoparticules d'Au déposées par pulvérisation du métal sur un substrat de SiO_2 (noir) et d'une couche de $MoSe_2$ (rouge) supportée par un substrat de SiO_2

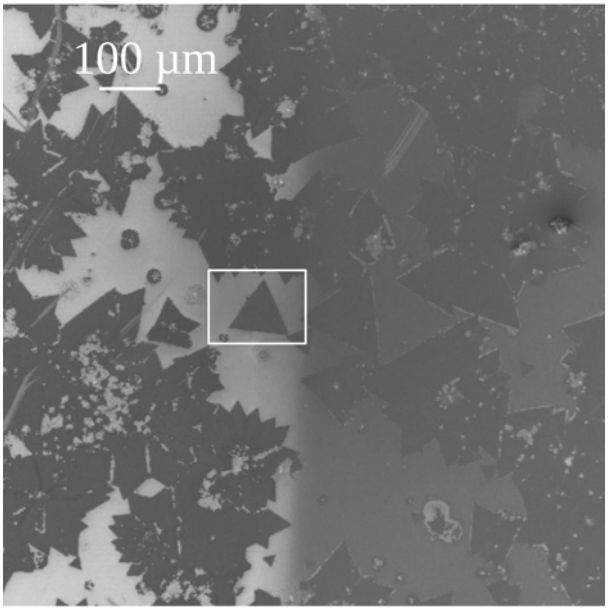

FIGURE 5.15 – A,B) image de microscopie électronique à balayage (MEB) (×156) qui montre la zone de transition entre la partie de l'échantillon couverte de 0.8 nm d'épaisseur équivalente d'Au (à droite) et la partie qui était couverte par un masque lors du dépôt(à gauche). Le triangle sur lequel nous avons réalisé des cartographies de PL et de diffusion Raman (Figure 5.10 et 5.11) est encadré en blanc.

Conclusion générale

Dans mon travail de thèse, je me suis intéressée à l'étude des propriétés optiques de couches bidimensionnelles de dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) associées à des nanostructures plasmoniques. Deux types de situations ont été étudiées : i) des couches de TMDs transférées sur des substrats constitués de nanodisques d'or. ii) des couches de TMDs supportant des nanoparticules d'or déposées par pulvérisation cathodique. Dans ces deux situations, les propriétés optiques du système hybride TMD/nanoparticules métalliques sont très différentes.
Dans le cas des couches transférées, l'interaction TMD/métal, à l'échelle atomique, est faible (de type Van der Waals) et les phénomènes de contrainte/ déformation et de transfert de charges électroniques à l'interface semiconducteur /métal sont quasi-inexistants. Par contre, l'interaction électro-magnétique entre plasmons de surface et transitions excitoniques joue un rôle important. La situation dans laquelle résonances plasmonique et excitonique sont accordées spectralement a été privilégiée car elle réalise un couplage efficace entre le champ proche plasmonique et le moment dipolaire de la transition excitonique confinée. Grâce à des mesures de spectroscopies de transmission optique, de photoluminescence et de diffusion Raman résolues spatialement, couplées à des analyses théoriques, j'ai pu mettre en évidence, modéliser et caractériser le couplage plasmon-exciton. L'analyse des spectres de transmission optique, par une modélisation poussée des profils de résonance, m'a permis d'identifier un régime de couplage de type Fano entre plasmons de surface et excitons. Celui-ci se traduit par une interférence entre les deux résonateurs, et se reflète dans les spectres de transmission optique par une transparence partielle. Plusieurs facteurs influençant le couplage ont été étudiés : épaisseur et conformation de la couche de TMD, espacement entre nanodisques, rugosité de surface. La modélisation numérique du couplage plasmon-exciton par la méthode DDA a permis d'appréhender la physique de l'interaction champ poche optique/dipôle de transition et de discuter les effets de localisation du champ électro-magnétique et des états excitoniques.
J'ai aussi mis en évidence des effets d'exaltation des propriétés optiques de la couche de TMD, en termes d'efficacité de photo-excitation de paires électron-trou, de rendement de luminescence et d'augmentation de la section efficace de diffusion Raman. En particulier, j'ai pu étudier le phénomène de diffusion Raman résonnante exaltée de surface en ajustant la sonde laser à la transition optique du système couplé plasmon-exciton, ce qui m'a permis de cerner la contribution des plasmons de surface au phénomène de diffusion Raman dans la situation de couplage plasmon-exciton de type Fano. Là aussi, la modélisation par simulation numérique du champ proche optique et de la diffusion Raman a été utile pour comprendre les principaux facteurs limitatifs de l'exaltation Raman. J'ai également montré que, dans ces conditions d'excitation résonnante de la transition plasmon-exciton, un phénomène d'hyper-

thermie, se traduisant par une élévation de température de plusieurs dizaines de degrés de la couche de TMD, a lieu.
Vu la largeur spectrale des résonances plasmoniques des nanostructures étudiées, le régime de couplage fort, de type Rabi, n'a pu être atteint. Celui-ci serait intéressant à explorer dans la mesure où il conduit à une réelle hybridation des excitations plasmonique et excitonique. Pour cela, des structures plasmoniques, réalisant des résonances spectralement étroites associées à des champ électro-magnétiques spatialement localisés, permettraient d'atteindre ce régime comme cela a été montré dans des travaux récents[1]. Par ailleurs, il serait intéressant de tirer profit des effets d'exaltation de l'absorption optique dans des systèmes hybrides TMD/résonateurs plasmoniques pour étudier les phénomènes de transport électronique photo-induit.
Dans la seconde situation où les couches de TMD sont utilisées comme substrats, l'interaction entre les atomes chalcogènes de la couche et les atomes d'Au, des nanoparticules déposées, est forte. La physique de ce type de systèmes hybrides est déterminée par la structure et la nature chimique de l'interface semiconducteur/métal. Les mesures de spectroscopies de la photoluminescence et de la diffusion Raman, résolues spatialement, m'ont permis d'étudier les effets de l'épaisseur du dépôt métallique, c'est à dire du taux de couverture de la couche de TMD par les nanoparticules d'Au. En particulier, une extinction quasi-totale de l'émission de photoluminescence a été observée. Afin d'expliquer ce phénomène, trois possibilités ont été envisagées : (i) le passage de la structure de bande électronique de la couche de TMD d'un semiconducteur à gap direct à indirect à cause de la contrainte imposée par les nanoparticules d'Au (ii) le désordre structural (dislocations, défauts d'émpilement) dû au dépôt des nanoparticules d'Au (iii) le transfert des porteurs photo-générés du semiconducteur vers le métal. Grâce aux mesures Raman j'ai montré que la déformation de la couche de TMD imposée par le dépôt d'Au est insuffisante pour induire un passage de la structure électronique de gap directe à gap indirecte. Les effets de désordre, même s'ils sont présents, restent modérés compte tenu des largeurs spectrales des raies Raman. Le transfert des électrons du semiconducteur vers le métal, à travers la barrière Schottky formée par l'interface TMD/Au, reste l'explication la plus plausible du phénomène d'extinction d'émission de la photoluminescence. En utilisant, l'émission radiative des nanoparticules d'Au comme sonde, j'ai mis en évidence un phénomène de transfert, des trous cette fois-ci, du métal vers le semiconducteur ce qui complète les interprétations proposées dans la littérature. J'ai également mené une étude comparative avec les propriétés optiques de couches de TMD couvertes de silice. Une extinction partielle de la photoluminescence, tout à fait similaire à celle observée dans le cas du dépôt d'or, a été constatée. Compte tenu du caractère isolant de la silice, un transfert des porteurs photo-générés du semiconducteur vers la silice ne peut pas être invoqué. D'autres interprétations faisant appel à la redistribution des charges électroniques au niveau atomique à l'interface

TMD/Au ou TMD/silice ont été discutées. Des études complémentaires, aussi bien expérimentales que théoriques, restent à mener pour comprendre l'impact des dépôts métalliques ou diélectriques sur les couches de TMD en termes de modifications des propriétés optiques et vibrationnelles.

Ce travail de thèse a été mené au sein du groupe NeO (Nano-optique et Nanomatériaux pour l'Optique) du CEMES et dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Professeur Jun Lou de l'université de Rice à Houston.

Références

[1] S. Wang, S. Li, T. Chervy, A. Shalabney, S. Azzini, E. Orgiu, J. A. Hutchison, C. Genet, P. Samorì, and T. W. Ebbesen, *Nano Letters* **16**, 4368 (2016).

Table des figures

1.1 Structures cristallographiques des TMDs massifs 8
1.2 Structure cristallographique d'une monocouche de TMD 9
1.3 Feuillets exfoliés versus feuillets obtenues par CVD 10
1.4 Structure de bandes électroniques en fonction de l'épaisseur de la couche de TMD 11
1.5 Excitons dans les TMDs 12
1.6 Photoluminescence des TMDs 13
1.7 Propriétés vibrationelles des TMDs 14
1.8 Propriétés vibrationelles des multicouches 15
1.9 Coupe de Lycurgus 16
1.10 La fonction diélectrique de l'or d'après Johnson et Christy 17
1.11 Photoluminescence des nanostructures Au/TMDs 20
1.12 Exaltation de la photoluminescence des TMDs hybrides 21
1.13 L'effet SERS, sonde des propriétés des TMDs hybrides 23
1.14 TMDs hybrides pour la photocatalyse 24

2.1 Dépôt Chimique en Phase Vapeur de TMD 32
2.2 MoO_3 à la frontière de $MoSe_2@SiO_2$ 32
2.3 Procédure de transfert lift-off 33
2.4 La technique nanosphère lithographie 34
2.5 Pulvérisation cathodique magnétron 35
2.6 Phénomène de l'émission de photoluminescence 36
2.7 Montage optique de l'XploRA 37
2.8 Modèle DDA d'une sphère d'Au 42
2.9 Calcul de volume du champ électromagnétique 43
2.10 Distribution spatiale des champs électrique et magnétique, de la densité d'énergie et du rapport $\frac{E}{B}$ 44
2.11 Système modèle d'un dimère $MoSe_2$@Au 45
2.12 Calcul du volume du champ électrique dans le cas d'un dimère $MoSe_2$@ Au 46

3.1 Présentation des nanostructures hybrides $MoSe_2$@Au 53
3.2 Interaction non résonante plasmon- exciton 54
3.3 Images MEB des réseaux de disques Au1 et Au2 55
3.4 Interaction non résonante versus interaction résonante plasmon-exciton 56

3.5 Modèle des deux oscillateurs couplés . . . 58
3.6 Simulations DDA : champ lointain . . . 60
3.7 Simulations numérique et Modèle analytique . . . 61
3.8 Couplage plasmon-exciton en fonction de la distance inter-disques . . 63
3.9 Simulations DDA : champ proche . . . 64
3.10 Simulations DDA : Effet de la topographie de surface . . . 66
3.11 Couplage plasmon-exciton : Effet du nombre de monocouches . . . 67
3.12 Détermination du nombre de monocouches des feuillets $MoSe_2$@Au . 68
3.13 Exaltation de l'émission de photoluminescence de $MoSe_2$@Au . . . 70
3.14 Distribution spatiale de l'énergie d'interaction dipole-champ . . . 73
3.15 Energie d'interaction plasmon-exciton en fonction de la température . 76
3.16 Dépendance en température de la résonance plasmon de surface des nano-disques . . . 77
3.17 Images AFM du réseau de nanodisques Au1 . . . 81

4.1 Excitation de la Diffusion Raman . . . 87
4.2 SERRS vs RRS . . . 89
4.3 Exaltation Raman . . . 91
4.4 Cartographies de photoluminescence $MoSe_2$@Au . . . 93
4.5 Effet d'hyperthermie . . . 94
4.6 Effet de la topographie de surface . . . 97

5.1 Morphologie des dépôts Au@SiO_2 . . . 104
5.2 Morphologie des dépôts Au@$MoSe_2$ . . . 105
5.3 Morphologie des dépôt Au@MoS_2 D'après R. Coratger . . . 106
5.4 Quenching de la photoluminescence de Au@$MoSe_2$ . . . 108
5.5 Quenching de photoluminescence de Au@$MoSe_2$ en fonction de l'épaisseur de $MoSe_2$ . . . 109
5.6 Schéma de transfert de charges . . . 112
5.7 La fonction diélectrique interbandes de l'Au . . . 112
5.8 Effet de contrainte/ déformation sur une monocouche de $MoSe_2$ . . . 114
5.9 Diffusion Raman de Au@$MoSe_2$ . . . 115
5.10 Image optique en champ sombre d'une couche de $MoSe_2$ située près du bord du masque . . . 118
5.11 Effets de la densité/taille des nanoparticules d'Au . . . 119
5.12 SiO_2 @$MoSe_2$: propriétés optiques . . . 121
5.13 SiO_2 @$MoSe_2$:propriétés optiques en fonction de la taille/densité des particules . . . 123
5.14 Absorbance Au@$MoSe_2$ . . . 127
5.15 image de l'échantillon 0.8 nm Au@$MoSe_2$ . . . 127