



**HAL**  
open science

# Effets de confinement quantique dans les matériaux de faible dimension dévoilés par des spectroscopies électroniques corrélées dans le temps

Jassem Baaboura

► **To cite this version:**

Jassem Baaboura. Effets de confinement quantique dans les matériaux de faible dimension dévoilés par des spectroscopies électroniques corrélées dans le temps. Physique Quantique [quant-ph]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASP025 . tel-04652725

**HAL Id: tel-04652725**

**<https://theses.hal.science/tel-04652725>**

Submitted on 18 Jul 2024

**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.

Effets de confinement quantique dans les  
matériaux de faible dimension dévoilés  
par des spectroscopies électroniques  
corrélées dans le temps

*Quantum confinement effects in low dimensional materials unveiled  
by time-correlated electron spectroscopies*

**Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay**

École doctorale n°572 Ondes et matière (EDOM)  
Spécialité de doctorat : Physique

Graduate school : Physique, Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée à l'unité de recherche Laboratoire de Physique des Solides (Université Paris-Saclay, CNRS), sous la direction de **Luiz GALVAO TIZEI**, chargé de recherche

**Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 02/05/2024, par**

**Jassem BAABOURA**

**Composition du Jury**

Membres du jury avec voix délibérative

**Maria TCHERNYCHEVA**

Directrice de recherche, Centre de Nanosciences et Nanotechnologies, Université Paris-Saclay, France Présidente

**Gwénoél JACOPIN**

Chargé de recherche, Institut Néel -CNRS, Université Grenoble Alpes, France Rapporteur et Examinateur

**Eva MONROY**

Directrice de recherche, CEA, IRIG, PHELIQS-NPSC, Grenoble, France Rapporteuse et Examinatrice

**Martien den HERTOOG**

Directrice de recherche, Institut Néel - CNRS, Université Grenoble Alpes, France Examinatrice





**Titre :** Effets de confinement quantique dans les matériaux de faible dimension dévoilés par des spectroscopies électroniques corrélées dans le temps

**Mots clés :** nano-optique, spectroscopies et microscopie électronique, exciton, dynamique temporelle, effet stark quantique, timepix3, coïncidence temporelle

**Résumé :** La compréhension approfondie des interactions au sein des matériaux luminescents sous excitation revêt une importance cruciale pour le développement de dispositifs optoélectroniques. Les matériaux de faibles dimensions présentent des propriétés optoélectroniques uniques, résultant des effets quantiques et du confinement spatial. Bien que la limite de diffraction constitue une contrainte spatiale pour les études optiques de haute résolution, des solutions optiques telles que le SNOM (Near-Field Optical Microscopy) et le STED (Stimulated Emission Depletion Microscopy) ont été explorées pour surmonter ces limitations. Cependant, ces méthodes peuvent être limitées dans leur capacité à pénétrer en profondeur dans l'échantillon.

Notre approche pour l'analyse des propriétés optoélectroniques des nanomatériaux s'est caractérisée par une démarche polyvalente, explorant différentes méthodes intégrées au microscope à transmission électronique à balayage (STEM). Grâce à une source d'électrons accélérée à 60 keV, notre étude a échappé aux limitations de diffraction. Le microscope STEM, avec ses capacités de résolution nanométrique des mesures d'absorption énergétique par le biais de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) transmis, a été au cœur de nos investigations. Complétée par un système spectroscopique combiné intégré au microscope, une analyse du spectre de luminescence (cathodoluminescence) des nanostructures a été réalisée.

La combinaison de ces techniques a permis de caractériser les excitons dans les matériaux de dimension réduite, notamment des hétérostructures à base de TMDs monocouche ( $WS_2$  et  $MoSe_2$ ) que j'ai préalablement préparées en salle blanche. Les cartographies de luminescence ont révélé des corrélations complexes entre l'intensité d'émission de l'exciton  $X_A$  et le trion, dépendant des déplacements spatiaux de la sonde sur la surface de l'échantillon. Ces observations ont permis de déduire la dépendance de la génération de trions ou d'excitons en fonction des déformations des couches de l'hétérostructure.

L'excitation par une source d'électrons engendre de multiples transitions électroniques, qui, contrairement à une excitation optique, sont difficiles à contrôler. Pour résoudre ce défi, l'équipe STEM au

sein du LPS a développé une technique expérimentale, la spectroscopie d'excitation en cathodoluminescence (CLE), permettant d'identifier l'électron responsable de l'émission de chaque photon. Cette identification, combinée au spectromètre magnétique informant sur l'énergie absorbée par l'échantillon, permet d'identifier le type d'excitation ayant conduit à l'émission du photon. L'identification de l'électron responsable de l'émission du photon s'est faite par coïncidence temporelle entre chacun d'entre eux, au moyen d'un photomultiplicateur et d'un détecteur d'électrons résolu temporellement, Timepix3.

Une exploration approfondie du détecteur Timepix3, menée au cours de cette thèse, a permis de dévoiler les mécanismes sous-jacents, depuis l'impact initial de l'électron sur la surface du détecteur jusqu'à la détection ultérieure des charges générées par celui-ci au sein de la couche de lecture. Cette étude, basée sur diverses approches expérimentales, a facilité la caractérisation précise du détecteur, contribuant ainsi à l'optimisation de sa résolution temporelle.

Cette technique de coïncidence temporelle a été appliquée à d'autres matériaux de faible dimension, notamment aux nanofils d'AlN dotés de puits quantiques de GaN/AlN. Cette approche a permis d'explorer la durée de vie des excitations, révélant une étroite dépendance avec l'écrantage du champ électrique au sein de ces nanofils. Les simulations et les résultats expérimentaux ont révélé des variations notables en fonction du courant et de la position spatiale d'excitation au sein du nanofil. Ces deux dépendances, bien que distinctes, sont étroitement liées dans les effets observés, modulant la migration des charges des barrières vers le puits et exerçant ainsi une influence marquée sur la durée de vie et l'énergie d'émission des excitons.

Enfin, une étude énergétique des électrons en coïncidence avec les photons a révélé l'efficacité d'émission pour chaque absorption énergétique, mettant en lumière des processus de désexcitation spécifiques conduisant à la génération d'excitons et à l'émission de photons.

Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux de faible dimension pour le développement de dispositifs optoélectroniques, notamment des LEDs.

**Title :** Quantum confinement effects in low dimensional materials unveiled by time-correlated electron spectroscopies

**Keywords :** nano-optics, spectroscopies and electron microscopy, exciton, temporal dynamics, quantum stark effect, Timepix3

**Abstract :** A profound understanding of interactions within luminescent materials under excitation is imperative for advancing optoelectronic devices. Materials with small dimensions exhibit unique optoelectronic properties resulting from quantum effects and spatial confinement. Although the diffraction limit presents a spatial constraint in high-resolution optical studies, researchers are actively exploring optical solutions, such as SNOM (Near-Field Optical Microscopy) and STED (Stimulated Emission Depletion Microscopy), to address these challenges. Nevertheless, it is acknowledged that these methods may encounter limitations in achieving deep penetration into the sample.

Our approach to analyzing the optoelectronic properties of nanomaterials is marked by a versatile methodology, employing various techniques integrated into the scanning transmission electron microscope (STEM). Utilizing an accelerated electron source at 60 keV, our study successfully overcame diffraction limitations. The STEM microscope, with nanometric resolution capabilities in measuring energy absorption through transmitted electron energy loss spectroscopy (EELS), formed the central aspect of our exploration. Enhanced by an integrated spectroscopic system into the microscope, we performed an in-depth analysis of the luminescence spectrum (cathodoluminescence) of nanostructures.

The integration of these techniques facilitates the exploration of optoelectronic effects induced by excitons in low-dimensional materials, particularly in monolayer TMD-based heterostructures ( $WS_2$  and  $MoSe_2$ ) that were carefully prepared in a cleanroom. Luminescence mappings revealed correlations between the emission intensity of exciton  $X_A$  and the trion, depending on the spatial displacements of the probe across the sample surface. These observations enabled deductions about the dependence of trion or exciton generation on the deformations of the layers within the heterostructure.

Excitation by an electron source induces multiple electronic transitions, presenting a challenge compared to optical excitation. To tackle this challenge,

the STEM team at LPS developed an experimental technique, the cathodoluminescence excitation spectroscopy (CLE), to identify the electron responsible for the emission of each photon. This identification, coupled with the magnetic spectrometer providing information on the energy absorbed by the sample, facilitates identifying the type of excitation leading to photon emission. The identification of the electron responsible for photon emission was achieved through temporal coincidence, utilizing a photomultiplier and a temporally resolved electron detector, Timepix3.

A thorough investigation of the Timepix3 detector during this thesis unveiled the underlying mechanisms, spanning from the initial impact of the electron on the detector surface to its subsequent detection within the readout layer. This study, incorporating various experimental approaches, significantly contributed to the precise characterization of the detector, ultimately optimizing its temporal resolution.

The temporal coincidence technique was applied to other low-dimensional materials, such as AlN nanowires with GaN/AlN quantum wells. This approach provided insights into the lifetime of excitations, uncovering a close dependence on the screening of the electric field within these nanowires. Simulations and experimental results demonstrated notable variations based on the current and spatial excitation position within the nanowire. While these dependencies are distinct, they are closely interlinked, influencing the migration of charges from barriers to wells and thus exerting a significant impact on the lifetime and emission energy of excitons.

Finally, an energy-dependent study of electrons coinciding with photons unveiled the emission efficiency for each energy absorption, highlighting specific de-excitation processes leading to exciton generation, resulting in photon emission.

These results not only enhance our comprehension of low-dimensional materials but also forge new pathways for the development of optoelectronic devices, particularly LEDs.



# Remerciements

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Luiz Tizei. Son soutien a été indispensable à chaque étape de mon parcours doctoral. Luiz a d'abord été mon mentor pendant ma thèse, mais au fil du temps, il a évolué pour devenir non seulement un mentor, mais aussi un ami. Sa bienveillance et son dévouement ont largement dépassé mes attentes. La capacité de Luiz à enseigner va bien au-delà de la simple transmission de connaissances. Sa patience, son calme réconfortant, sa profonde empathie et son talent pédagogique ont été une source d'inspiration pour moi. Luiz a su transformer les moments de stress et d'angoisse en occasions d'apprentissage, et pour cela, je lui suis profondément reconnaissant. Je suis conscient du poids de la responsabilité qui reposait sur les épaules de Luiz en tant que directeur de thèse, surtout compte tenu des manipulations délicates que j'ai dû effectuer sur des équipements coûteux. Pourtant, je n'ai jamais ressenti de pression de sa part, seulement un soutien inébranlable. En dehors des activités académiques, Luiz a toujours été là, prêt à rendre service, à partager un repas ou à simplement passer du temps ensemble. Les souvenirs de barbecues, de dîners au restaurant et de soirées raclette témoignent de ces moments de partage et d'amitié. Cher Luiz, je tiens à te remercier pour tes efforts, ton dévouement et ta gentillesse qui ont largement dépassé mes attentes.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers les membres de l'équipe STEM, dont le soutien et l'engagement ont joué un rôle important dans mon développement en tant que doctorant. Je tiens particulièrement à remercier Mathieu Kociak pour son précieux accompagnement durant mon parcours de recherche. Son expertise dans mon domaine d'étude a été d'une grande aide, et ses conseils éclairés ont guidé mes efforts de recherche avec clarté. Je suis également reconnaissant envers Yves Auad, avec qui j'ai eu le privilège de collaborer étroitement durant mon doctorat. Sa maîtrise des technologies, notamment dans le domaine des détecteurs Timepix3, ainsi que sa capacité de raisonnement exceptionnelle, m'ont permis d'approfondir mes connaissances et de progresser dans mes recherches. Contribuer à ses projets a été pour moi un véritable honneur.

Enfin je termine par ce qui a le plus d'importance à mes yeux. Je souhaite exprimer ma profonde

gratitude envers ma famille, en particulier envers mes parents, Mohamed et Laetitia, dont le soutien indéfectible a été le fondement de mon parcours éducatif, depuis mes premiers pas jusqu'à mon cheminement universitaire. La présence constante de mes parents a été une source inestimable de réconfort et de soutien tout au long de mon parcours. Je tiens également à dédier ce travail à mes frères et sœurs, compagnons de toute une vie.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>16</b>
1.1	Intérêts et applications des matériaux luminescents à haute efficacité . . . . .	17
1.1.1	Dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) . . . . .	17
1.1.2	Matériaux nitrure d'éléments III . . . . .	18
1.2	Effets excitoniques dans les matériaux à faible dimension . . . . .	19
1.2.1	Excitons dans un système confiné . . . . .	19
1.2.2	Excitons dans un puits quantique . . . . .	20
1.3	Techniques d'investigation nanométriques de désexcitation d'un système . . . . .	21
1.3.1	Etude énergétique . . . . .	22
1.3.2	Etude temporelle . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Technique expérimentale - Généralités</b>	<b>26</b>
2.1	Microscopie électronique (du TEM au STEM) . . . . .	26
2.2	Imagerie dans un STEM (BF, HAADF) . . . . .	27
2.3	Diffraction dans un STEM . . . . .	30
2.4	Présentation schématique du STEM . . . . .	31
2.5	Spectroscopies . . . . .	36
2.5.1	EELS . . . . .	36
2.5.1.1	Démarche expérimentale . . . . .	36
2.5.1.2	Pertes faibles en EELS (low loss) . . . . .	37
2.5.1.3	Pertes de coeur en EELS (core loss) . . . . .	39
2.5.2	Cathodoluminescence . . . . .	39
2.6	Traitement de données d'acquisition 3D (EELS et CL) . . . . .	42
2.7	Préparation d'hétérostructure . . . . .	44
2.7.1	Du matériau lamellaire à la monocouche . . . . .	44

2.7.2	Transfert de couche par le biais d'une couche de polymère polycarbonate . . . . .	46
2.7.3	Préparation de nanofil GaN/AlN . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Propriétés physique des matériaux électroluminescents : III-N et TMD</b>	<b>48</b>
3.1	Les TMDs monocouches . . . . .	48
3.1.1	Introduction - structure cristallographique et structure de bande . . . . .	48
3.1.2	Couplage spin-orbite et effets excitoniques . . . . .	50
3.1.3	Optimisation des propriétés optoélectroniques des monocouches TMD par l'encapsulation avec du hBN . . . . .	51
3.2	Le GaN : du bulk au puits quantique . . . . .	52
3.2.1	Introduction - Caractéristiques structurales et optoélectroniques des matériaux III-N wurtzite . . . . .	53
3.2.2	Nanofils d'AlN/GaN . . . . .	54
3.2.2.1	Polarisation spontanée et piézoélectricité . . . . .	55
3.2.2.2	Effet Stark quantique . . . . .	56
3.2.2.3	Écrantage du champs . . . . .	57
<b>4</b>	<b>EELS détecteur Timepix3 - Développement et applications</b>	<b>59</b>
4.1	Introduction . . . . .	59
4.2	Intérêts et applications . . . . .	60
4.3	Structuration des données en mode événementiel . . . . .	61
4.4	Technologie ASIC et résolution temporelle . . . . .	65
4.5	Calibration de TPX3 pour une meilleure résolution temporelle (filtres et corrections) . . . . .	66
4.5.1	Calibration énergétique des électrons incidents . . . . .	68
4.5.2	Calibration "Time-walk" (Variation du ToA en fonction de l'énergie déposée par les charges d'un cluster) . . . . .	70
4.5.3	Calibration du décalage temporel des pixels . . . . .	72
4.5.4	Relation entre la profondeur de création des charges et le temps de transit vers la couche de lecture, dépendant de l'énergie des électrons incidents . . . . .	73
4.6	Coincidence électron-photon . . . . .	77
4.6.1	Concept CLE . . . . .	77
4.6.2	Technique expérimental . . . . .	79
4.6.3	Traitement de données d'acquisition 4D . . . . .	79
4.6.4	Analyse et filtrage . . . . .	82



<b>5 Propriétés optoélectroniques des nanomatériaux dans un STEM : hBN/TMD/hBN</b>	<b>85</b>
5.1 Spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS)	85
5.2 Mécanisme de désexcitation et spectroscopie de cathodoluminescence	86
5.3 Exploration spatiale des différentes sources d'émission	87
5.4 Conclusion	88
<b>6 Investigation des chemins de désexcitation dans les puits quantiques GaN/AlN</b>	<b>91</b>
6.1 Introduction	91
6.2 Cathodoluminescence et coïncidence temporelle électron-photon	92
6.2.1 Courant d'excitation - écrantage du champ interne	92
6.2.2 Diffusion des charges au sein des barrière et écrantage du champ interne	95
6.2.2.1 Etude longitudinale du nanofil	95
6.2.2.2 Etude radiale du puits quantique	103
6.3 Analyse des processus d'absorption aboutissant à l'émission de photons via la recombinaison d'une paire électron-trou	103
<b>7 Conclusions et perspectives</b>	<b>109</b>
7.1 Conclusions	109
7.2 Perspectives	110

# Table des figures

1.1	Confinement quantique et rapprochement spatial des charges. a, Schéma illustrant le confinement des porteurs de charge et leur proximité spatiale due à l'absence de couches adjacentes dans les matériaux 2D par rapport aux matériaux 3D en vrac. b, Augmentation conséquente de la bande interdite et de l'énergie de liaison des excitons dans les matériaux semi-conducteurs 2D. Figure reproduit de [1]. . . . .	19
1.2	Illustration du processus de désexcitation conduisant à l'émission d'un photon dans un puits quantique. . . . .	22
1.3	Spectroscopie d'excitation de photoluminescence. (a) Acquisition initiale à l'énergie $E_0$ pour établir la première référence de la dépendance $I_{\text{émission}}(E_{\text{Laser}})$ . (b) Deuxième acquisition à l'énergie $E_1 (> E_0)$ pour établir un second point et former la courbe de dépendance. Le spectre à droite a été extrait et reproduit à partir de [2]. Pour chaque longueur d'onde d'excitation, un spectre de photoluminescence (émission) a été enregistré et intégré sur le pic d'émission associé à l'exciton $X_A$ . . . . .	23
1.4	Schématisme simplifié du concept expérimental de la spectroscopie d'excitation en cathodoluminescence (CLE), visant à identifier le type de transition excitante conduisant à l'émission d'un photon. . . . .	24
1.5	Illustration schématique du délai entre l'excitation de l'échantillon et l'émission d'un photon.	25
2.1	Image en champs clairs d'un puits quantique GaN/AlN, acquise au moyen du microscope Ultrastem et préparée par Elçin Akar du CEA-Leti Grenoble. . . . .	28
2.2	Image en champs sombre à haut angle de diffusion (HAADF) d'un puits quantique GaN/AlN, acquise au moyen du microscope Ultrastem et préparée par Elçin Akar du CEA-Leti Grenoble.	29
2.3	Détection des champs Bright Field (BF), annular Dark Field à angle moyen (MAADF) et annular Dark Field à angle élevé (HAADF). Chaque champ est détecté à des valeurs spécifiques de l'angle $\beta$ , où $0 < \beta_1 < \alpha$ , $\alpha < \beta_2 < 80 \text{ mrad}$ et $\beta_3 > 80 \text{ mrad}$ , grâce à des détecteurs dédiés. . . . .	30

2.4	La disposition géométrique englobant l'onde d'électrons incidente, l'onde d'électrons diffractée, l'angle de diffraction et le réseau réciproque à l'intérieur d'un cristal, générant la sphère d'Ewald. L'intersection de cette sphère avec les motifs du réseau réciproque entraînera des interférences constructives [3]. . . . .	31
2.5	Images du détecteur de diffraction acquises d'un nanofil GaN/AlN : hors focus (a) et en focus (b). . . . .	32
2.6	Système de Microscopie Électronique en Transmission par Balayage : (a) Schéma illustratif d'un microscope STEM. (b) Photographie du ChromaTEM. . . . .	32
2.7	Photos des 2 microscopes STEM avec et sans correcteur d'aberration, respectivement. (a) Nion UltraSTEM 200. (b) VGHB501. . . . .	35
2.8	Schéma illustrant le processus de monochromatisation du faisceau d'électrons, survenant entre le canon à électrons et les lentilles de condensation. . . . .	35
2.9	Comparaison des méthodes d'analyse d'absorption énergétique : absorption optique vs EELS. . . . .	37
2.10	Schéma illustrant le processus de perte d'énergie des électrons (EELS) lors de leur interaction avec l'échantillon, médiée par le champ évanescent généré par leur interaction. . . . .	37
2.11	Spectre EELS de la région de faible perte d'énergie d'un nanofil GaN/AlN acquis à 150 K, mettant en évidence le pic élastique correspondant aux électrons sans perte d'énergie (zéro loss peak), ainsi que les absorptions énergétiques associées aux excitations de faible énergie, telles que les transitions interbandes et les plasmons. . . . .	39
2.12	Spectre EELS d'un échantillon hBN/MoSe <sub>2</sub> , acquis à 150 K, révélant de manière distinctive les pics de perte d'énergie en bord de bande de la transition K de l'azote et du bore. . . . .	40
2.13	Schématisme simplifié du concept expérimental des processus d'excitation conduisant à l'émission par photoluminescence (gauche) et par cathodoluminescence (droite). . . . .	40
2.14	Spectre de cathodoluminescence de différents puits quantiques dans un nanofil de AlN/GaN, acquis à 150 K. . . . .	41
2.15	Cartographie d'intensité intégrée entre 280 et 340 nm de différents puits quantiques dans un nanofil d'AlN/GaN. . . . .	41
2.16	Schéma expérimental du système spectroscopique combiné de cathodoluminescence intégré dans un microscope à transmission STEM. Ce dispositif combine les capacités de la cathodoluminescence avec la haute résolution spatiale du microscope STEM, permettant une caractérisation détaillée des propriétés optiques des échantillons nanoscopiques. . . . .	42

2.17 Schéma de l'ensemble de fibres disposées au sein d'un disque à la sortie du microscope et alignées à l'entrée du spectromètre. Les fibres de faible diamètre sont regroupées circulairement pour maximiser la collecte de photons, formant ainsi un assemblage d'une dizaine de fibres optiques. À l'autre extrémité de cet ensemble de fibres, où les photons émergent, les fibres sont soigneusement alignées dans une direction non dispersive du réseau. . . . .	43
2.18 Illustration schématique de la visualisation tridimensionnelle des données (image spectrale). La représentation visuelle des données peut être réalisée par filtrage énergétique (à gauche) ou par filtrage spatial (à droite). . . . .	43
2.19 Exfoliation d'un TMD à l'aide d'une couche d'or déposée au-dessus. . . . .	45
2.20 Schéma du processus de préparation d'une hétérostructure sur une grille TEM. (a-f) Étapes de la préparation initiale de l'hétérostructure. (g-i) Processus de transfert sur la grille TEM. Reproduit de [3]. . . . .	47
3.1 Représentations : (a) Vue latérale d'une bicouche le long de l'axe $a$ , mettant en évidence la rupture de symétrie. (b) Vue supérieure d'une bicouche le long de l'axe $c$ . (c) Première zone de Brillouin, indiquant les points caractéristiques K ( $K^+$ et $K^-$ pour les deux vallées non équivalentes), $\Gamma$ et M [4]. . . . .	48
3.2 DFT LDA (lignes en pointillés) et $G_0W_0$ (lignes continues) des calculs de la structure de bande de la monocouche (rouge), la bicouche (bleue) et le volume (vert) du $\text{MoS}_2$ . De la structure massive à son homologue monocouche, le maximum de la bande de valence au point $\Gamma$ diminue et le minimum de la bande de conduction, entre $\Gamma$ et K, croît, conduisant à une bande interdite directe au point K [5]. . . . .	49
3.3 Représentation graphique de l'écart énergétique entre les spins de la bande de conduction et de valence appliqués aux TMDs. (a) Représentation des points K dans la zones de Brillouin. Reproduit de [6]. (b-c) Transitions les plus faibles au sein du $\text{MoX}_2$ et du $\text{WX}_2$ . Reproduit de [7]. . . . .	51
3.4 Illustration schématique de la structure wurzite, mettant en évidence les cations et les anions par des sphères de tailles différentes [8]. . . . .	53
3.5 Structures de bandes électroniques des semi-conducteurs à base de nitrure ( $\text{AlN}$ , $\text{GaN}$ et $\text{InN}$ ) calculées par LDA-Tran Blaha et modifié par Beck-Johnson [9]. . . . .	54
3.6 Orientations des polarisations spontanées et piézoélectriques dans un puits quantique $\text{GaN}/\text{AlN}$ induit par la structure wurzite. . . . .	56

3.7	Simulation 1D de l'effet Stark quantique avec et sans écrantage pour différentes épaisseurs (a et b). Les lignes noires représentent la structure de bande des puits. Les courbes bleues (pour l'électron) et rouges (pour le trou) représentent respectivement le carré de leur fonction d'onde pour le niveau de confinement le plus bas du puits quantique. Les lignes en pointillés indiquent leur position énergétique [10]. . . . .	58
4.1	Comparaison entre les acquisitions hyperspectrales basées sur les images (frame-based) et celles basées sur les événements (event-based). (a) Dans la reconstruction d'image hyperspectrale basée sur les images, l'ensemble des données spectrales est capturé pour chaque position de la sonde électronique. Le temps d'exposition minimum est déterminé par le temps de lecture de la caméra, généralement dans la plage des millisecondes pour les CCD. (b) La reconstruction basée sur les événements associe chaque électron à sa position correspondante dans le cube de données dès qu'un impact d'électron est détecté. Cette méthode permet au faisceau d'électrons d'être balayé aussi rapidement que la résolution temporelle de la caméra basée sur les événements, typiquement dans la plage des nanosecondes. Dans les deux cas, le code couleur du cube représente un temps d'acquisition typique pour une mesure basée sur les images ( $\approx 1$ ms). Au cours de cette fenêtre temporelle, l'unité de balayage peut parcourir un grand nombre de pixels [11]. . . . .	61
4.2	L'efficacité du temps de transfert en fonction du taux d'occupation des pixels dans deux modes distincts : l'un fondé sur des fenêtres temporelles d'acquisition et l'autre sur des événements spécifiques [11]. . . . .	62
4.3	Structure de données des paquets pour le mode événementiel (event-based) [11]. . . . .	62
4.4	Le schéma représente le système d'acquisition de données. L'unité de balayage génère des événements temporels supplémentaires, tandis que chaque électron produit des événements spatiaux et temporels distincts. Ces informations spatiales des électrons permettent d'estimer leur énergie respective, tandis que leurs données temporelles renseignent sur la position spatiale d'excitation dans l'échantillon, grâce aux données externes associées au balayage [11]. . . . .	64
4.5	Une représentation visuelle détaillant comment l'information temporelle des électrons et des événements supplémentaires est employée pour structurer les données spatiales hyperspectrales reconstruites (x et y). Chaque adresse de pixel ( $\alpha$ et $\beta$ ) est exploitée pour définir l'aspect spectral de chaque emplacement de la sonde [11]. . . . .	65

- 4.6 Schéma général du détecteur et des grandeurs mesurées. (A) Le HPD TPX3 comprend une couche de capteur et un ASIC. Dans un microscope électronique, les charges sont créées d'un côté du détecteur, se déplaçant vers l'ASIC sous une tension appliquée (V). Les diverses particules ionisantes engendrent différents mécanismes de création de charges. Par exemple, une particule énergétique légère, telle qu'un muon, traverse le détecteur et génère des charges sur toute l'épaisseur de la couche du capteur. Les charges collectées par l'ASIC sont détectées par un circuit analogique en fonction du seuil du pixel ( $T_h$ ), et sont horodatées par la section numérique du circuit, notamment le ToA (temps d'arrivée) et le ToT (temps au-dessus du seuil), utilisant le signal d'horloge distribué (Clk) à travers les pixels. (B) Schéma du ToA et du ToT. Le temps de montée approximativement constant de l'impulsion dans le circuit analogique produit une valeur de ToA dépendant de l'intensité du signal (ou, de manière équivalente, du ToT ou de l'énergie totale (E) déposée par la charge générée). Cet effet, appelé décalage temporel, génère des écarts majeurs entre le ToA reçu et le temps réel d'arrivée de l'électron [12]. . . . . 66
- 4.7 Schéma de configuration expérimentale. Les électrons rapides (20 - 100 keV) traversent l'échantillon et sont dirigés vers le TPX3 après avoir été déviés par un spectromètre d'électrons (section magnétique). La lumière émise est captée par un réflecteur parabolique relié à un guide d'ondes. Cette lumière peut être dirigée vers un ou deux tubes photomultiplicateurs à comptage de photons individuels. Une unité de convertisseur temporel-analogique-numérique multicanaux nous permet de corrélérer temporellement les événements d'électrons et de photons. SPC-PMT : tube photomultiplicateur à comptage de photons individuels. BS : diviseur de faisceau. TDC : convertisseur temporel-analogique-numérique [12]. . . . . 69
- 4.8 Résultats de la calibration de l'énergie. (a) Calibration en énergie effectuée en analysant les clusters comportant une seule détection pour plusieurs énergies d'électrons incidents ( $E_e$ ) allant de 20 keV à 100 keV, comme illustré par le cluster 1. (b) Relation entre le ToT et l'énergie déposée pour trois pixels distincts. Bien qu'une relation linéaire soit observée entre les trois pixels, les coefficients de pente angulaire et de décalage linéaire diffèrent. (c) Histogrammes de calibration d'énergie. Seuls les clusters comportant une unique impulsion ont été inclus dans le traitement des données, excluant ainsi le partage d'énergie de l'électron avec les pixels environnants [12]. . . . . 70

4.9 Résultats de la calibration du time-walk pour les charges. (a) Calibration du time-walk, illustrée par le cluster 2, constitué de regroupements de 3 et 4 charges, incluant obligatoirement une charge électronique d'énergie de référence  $E_{ref} = 30$  keV pour une énergie d'électron incidente de 60 keV. (b) Effet du time-walk intégré sur une puce entière ( $256 \times 256$ ). Le temps d'arrivée de la charge à 30 keV est défini comme étant 0, et le temps relatif est tracé en fonction de l'énergie déposée. Pour chaque énergie, un ajustement gaussien est utilisé pour extraire le temps central ( $t_0, t_w$ ) et l'écart-type ( $\sigma_{tw}$ ). (c) Les valeurs extraites de (B) de la distribution. Pour des énergies déposées supérieures à 15 keV, l'écart-type ajusté est d'environ  $\sim 0,83$  ns, soit approximativement la moitié d'une fenêtre temporelle de 1,5625 ns. . . . . 71

4.10 Calibration du retard et impact des méthodes de correction par coïncidences électron-photon. (a) Histogramme 2D du retard temporel entre les paires électron-photon en fonction de l'énergie déposée dans le pixel, après la correction du time-walk et la calibration du retard du pixel. (b) Image haute résolution en dark field de l'échantillon de nitrure de bore hexagonal (h-BN) utilisé. Les données sont moyennées sur la zone du rectangle blanc d'environ  $125 \times 125$  nm<sup>2</sup>. (c) Distribution temporelle des données non corrigées, présentant une longue traînée vers un retard temporel positif. Après la calibration et la sélection des charges avec une énergie déposée  $> 30$  keV, la courbe se rapproche d'une distribution gaussienne avec un écart-type ajusté de  $1,37 \pm 0,04$  ns. (d) Temps de montée et de décroissance extraits des histogrammes de coïncidence électron-photon. (e) Histogramme des retards temporels dans la matrice de pixels. Des coïncidences électron-photon ont été obtenues pour chaque pixel et ajustées avec des gaussiennes. Cet histogramme montre la valeur centrale des gaussiennes, qui est utilisée pour corriger le délai temporel des données entre les pixels [12]. . . . . 74

4.11 Schéma illustrant la variation temporelle entre les clusters, engendrant une incertitude temporelle suite à l'impact de l'électron incident. . . . . 75

4.12 (a) Illustration des diverses particules d'ionisation pouvant impacter le détecteur TPX3 [12]. Les traces des muons, fines, traversent les 300  $\mu$ m d'épaisseur du capteur. (b) Schéma représentant le passage d'un  $\mu$ -ray à haute énergie à travers le détecteur. (c) Schéma illustrant les charges créées par un  $\mu$ -ray, utilisées pour estimer le délai nécessaire à la charge pour atteindre l'extrémité du détecteur. . . . . 75

4.13 (a) Analyse des trajectoires des muons pour deux polarisations distinctes du détecteur. Une polarisation plus élevée, engendrant ainsi un champ électrique plus fort, accélère la collecte des charges. La corrélation est établie en utilisant un modèle simple de dérive de charge [13]. (b) Corrélation temporelle entre électrons et photons en fonction de l'énergie des électrons et de la polarisation en tension du Timepix3. La réalisation de coïncidences photon-électron pour des énergie d'électrons incidents de 60 keV et 100 keV avec des tension d'accélération du détecteur de 50 V et 140 V est effectuée. Les électrons de 100 keV parviennent plus rapidement à l'ASIC, cependant, cela se fait au détriment d'une résolution temporelle moins précise. Réduire la polarisation du détecteur retarde l'arrivée des charges et détériore la résolution temporelle du détecteur [12]. . . . .	77
4.14 Simulation (logiciel Casino CASINO [14]) de la zone d'interaction (poire d'excitation) au sein de la couche de silicium pour 3 différentes énergies d'électrons incidents (20, 60 et 100 keV). . . . .	78
4.15 Spectroscopie d'excitation de cathodoluminescence (CLE) dans un STEM (a) Schéma de la configuration expérimentale : Un faisceau d'électrons de 60 à 100 keV focalisé balaie le long de la surface d'un échantillon. Les événements de cathodoluminescence résolus dans le temps sont collectés via un miroir parabolique, filtrés, puis détectés à l'aide d'un PMT (Tube Photomultiplicateur). Les événements EELS résolus dans le temps sont enregistrés par un détecteur Timepix3 après un spectromètre EELS. (b) Schéma illustrant la coïncidence temporelle entre électrons et photons, fondamentale pour la réalisation de la CLE (16). Les données temporelles des photons (orange) et électrons (violet), organisées en une liste ordonnée, servent à générer des spectres de coïncidence [11]. . . . .	80
4.16 Représentation des données en 4D : Les coordonnées spatiales sont étiquetées X et Y. Les cartographies d'intensité sont présentées sur la droite. Après un filtrage énergétique, une image spectrale est obtenue (représentée par un cube de données en 3D). Chaque pixel de la surface du cube permet d'accéder aux données temporelles, comme illustré par le délai temporel de coïncidence électron-photon sur la droite. Afin de visualiser ces données, une réduction dimensionnelle est nécessaire ; dans ce cas, la dimension liée à l'énergie a été supprimée, mais il aurait également été possible de supprimer celle liée au temps pour générer une image spectrale en fonction de l'énergie. . . . .	81
4.17 Histogramme de coïncidence 2D représentant les interactions au sein d'un puits quantique de GaN. Cette visualisation met en évidence la relation temporelle en fonction de la perte d'énergie électronique, mais sans contrôler la dépendance spatiale. . . . .	81



4.18 Délai électron-photon dans un puits quantique avec et sans filtre énergétique, (a) Histogrammes d'intensité accompagné des fits par des exponentielles, (b) Histogrammes d'intensité présentée sur une échelle logarithmique. . . . .	83
4.19 Filtrage temporel. (a) Délai électron-photon dans un puits quantique. (b) Spectre EELS avec et sans filtre temporel. . . . .	84
5.1 (a) Calculs DFT des structures de bandes d'énergie du WSe <sub>2</sub> en volume, en bicouche et en monocouche, indiquant la variation du point extrême par une flèche bleue. Reproduit de [15]. (b) Spectres EELS à faible perte d'énergie, acquis à 150K, du WS <sub>2</sub> (bleu) et du MoSe <sub>2</sub> (rouge) en monocouche, encapsulé dans du hBN, acquis au Chromatem. Les pics X <sub>A</sub> , X <sub>B</sub> et X <sub>C</sub> correspondent aux excitons formés aux positions A, B et C respectivement, comme illustré dans la sous-Figure (a). . . . .	86
5.2 Exploration nanométrique de l'optique des monocouches encapsulées dans du hBN. (a) Représentation des principaux résultats obtenus pour un TMD encapsulé : les excitons X <sub>A</sub> (en rouge), les trions X <sup>-</sup> et les émissions localisées L, non étudiées ici. L'encart présente une image à résolution atomique d'une monocouche de WS <sub>2</sub> . Reproduit de [4]. (b-d) Spectres caractéristiques de perte d'énergie des électrons (EELS en bleu) et de cathodoluminescence (CL en rouge) pour les monocouches de TMD encapsulées, acquis à 150 K, telles que hBN/MoSe <sub>2</sub> /hBN (b), et hBN/WS <sub>2</sub> /hBN préparées au LPS (c) et préparées par notre collaboratrice Hae Yeon (d). Les pics X <sub>A</sub> et X <sub>B</sub> sont identifiés dans chaque spectre. . . . .	88
5.3 Caractérisation par CL et EELS d'une zone hétérogène dans la structure hBN/WS <sub>2</sub> /hBN, acquis à 150 K : (a) Image HAADF offrant une vue étendue. (b) Image HAADF de la zone où les données spectrales CL ont été recueillies. (c-d) Cartographie d'intensité (CL) des excitons X <sub>A</sub> et des trions X <sub>B</sub> . (e) Spectre moyen de CL d'une zone du TMD mettant en évidence l'émission de l'exciton X <sub>A</sub> et du trion X <sup>-</sup> . (f) Spectre moyen obtenu par EELS (sur une zone similaire), illustrant l'absorption énergétique conduisant à la formation des excitons X <sub>A</sub> , X <sub>B</sub> , et X <sub>C</sub> , ainsi que le premier état excité de X <sub>A</sub> désigné comme X <sub>A</sub> <sup>*</sup> . . . . .	90

- 6.1 Influence de l'occupation du puits quantique par des charges sur la durée de vie et l'énergie d'émission. (a) Histogramme illustrant le délai entre les paquets d'électrons et les photons pour une excitation de 2 pA (bleu) et 9 pA (rouge), acquis à 150 K, au sein du puits quantique. (b) Spectre de cathodoluminescence du puits quantique à 2 pA et à 9 pA, acquis à 150 K. (c-d) Simulation des bandes de conduction et de valence au sein du puits quantique pour un dopage de  $0.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour le (c) et  $10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour le (d). Les motifs circulaires avec et sans fond représentent les électrons et les trous occupant le puits. Les ellipses servent de repères visuels pour représenter le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous.  $S_1$  et  $S_2$  représentent l'amplitude de l'écrantage du champ,  $E_1$  et  $E_2$  correspondent à l'énergie du photon émis, tandis que  $\tau_1$  et  $\tau_2$  correspondent à la durée de vie de la paire électron-trou. . . . . 93
- 6.2 Simulation de l'évolution du champ électrique total dans le puits quantique GaN/AlN en fonction du niveau de dopage, réalisée par Elçin Akar . . . . . 94
- 6.3 Simulation des bandes de conduction et de valence le long des barrières pour un dopage de  $0.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (en bleu) et  $10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (en rouge). Les motifs circulaires verts, ajoutés aux simulations avec et sans fond, représentent respectivement les électrons et les trous. Les vecteurs  $\vec{S}_{BL}$  et  $\vec{S}_{BR}$  symbolisent l'écrantage généré dans la barrière supérieure, ainsi que dans la barrière inférieure par l'ensemble des trous et des électrons, les occupant. . . 96
- 6.4 Impact de l'écrantage électrique dans le puits quantique, lié à la migration des charges générées lors de l'excitation au sein des barrières. (a) Schéma illustrant le nanofil AlN et le puits quantique GaN pour une excitation dans la barrière supérieure (flèche orange) et une excitation dans la barrière inférieure (flèche violette). (b-c) Simulations des bandes de conduction et de valence, effectuées par notre collaboratrice Elçin Akar, à l'intérieur du puits quantique ainsi que dans les barrières environnantes, pour un dopage de  $10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (en rouge) et un dopage de  $0.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (en bleu). Des motifs circulaires représentant les électrons et trous, avec ou sans fond, ont été incorporés aux simulations. Les motifs oranges illustrent les charges générées par une excitation dans la barrière supérieure, tandis que les motifs violets représentent celles générées par une excitation dans la barrière inférieure. Les ellipses en pointillés symbolisent les fonctions d'onde de l'électron et du trou responsables de l'émission, avec une zone ombrée indiquant leur recouvrement.  $S_S$  et  $S_I$  dénotent l'amplitude de l'écrantage au sein du puits pour une excitation dans la barrière supérieure et une excitation dans la barrière inférieure, respectivement. . . 97

6.5 Analyse de la durée de vie des photons et de leur énergie associée résolus spatialement. (a) Image ADF illustrant le puits quantique et ses barrières environnantes. Le champ  $\vec{E}$  représente le champ électrique intrinsèque au nanofil. (b-c) Représentation de la durée de vie (en rouge) et de l'énergie d'émission associée (en bleu) le long du nanofil pour des courants d'excitation de 2 pA (motifs triangulaires) et 9 pA (motifs circulaires). (c) Durée de vie (en rouge) et énergie d'émission associée en fonction de la position radiale au sein du puits. (d) Variation de la durée de vie en fonction de l'énergie d'émission via une corrélation spatiale. Les motifs rouges ont été capturés dans la barrière supérieure, entre 18 et 9 nm et entre 21 et 8 nm par rapport au centre du puits à 2 et 9 pA. Les motifs verts ont été acquis dans la barrière inférieure, entre 8 et 15 nm et entre 8 et 17 nm par rapport au centre du puits à 2 et 9 pA. Les motifs bleus ont été acquis dans le puits quantique à  $\pm 6$  nm. Toutes les données ont été acquises à 150 K. . . . . 99

6.6 Image ADF d'un nanofil AlN/GaN et données associées à un pixel spatial acquis. À droite : ajustement par une fonction exponentielle décroissante de l'histogramme d'intensité en fonction du délai électron-photon. En bas à gauche : ajustement par une fonction gaussienne du spectre de cathodoluminescence. . . . . 100

6.7 Analyse de la durée de vie des photons et de leur énergie associée résolus spatialement. (a) Image ADF illustrant le puits quantique et ses barrières environnantes. Le champ  $\vec{E}$  représente le champ électrique intrinsèque au nanofil. (b-c) Représentation de la durée de vie (en rouge) et de l'énergie d'émission associée (en bleu) le long du nanofil pour des courants d'excitation de 0.3 pA (motifs triangulaires) et 2 pA (motifs circulaires). (c) Durée de vie (en rouge) et énergie d'émission associée en fonction de la position radiale au sein du puits. (d) Variation de la durée de vie en fonction de l'énergie d'émission via une corrélation spatiale. Les motifs rouges ont été capturés dans la barrière supérieure, entre 15 et 8 nm et entre 21 et 8 nm par rapport au centre du puits à 0.3 et 2 pA. Les motifs verts ont été acquis dans la barrière inférieure, entre 8 et 11 nm et entre 8 et 17 nm par rapport au centre du puits à 0.3 et 2 pA. Les motifs bleus ont été acquis dans le puits quantique à  $\pm 6$  nm. Toutes les données ont été acquises à 150 K. . . . . 101

6.8	Analyse de la durée de vie des photons et de leur énergie associée résolus spatialement. (a) Image ADF illustrant le puits quantique et ses barrières environnantes. Le champ $\vec{E}$ représente le champ électrique intrinsèque au nanofil. (b-c) Représentation de la durée de vie (en rouge) et de l'énergie d'émission associée (en bleu) le long du nanofil pour des courants d'excitation de 2 pA (motifs triangulaires) et 9 pA (motifs circulaires). (c) Durée de vie (en rouge) et énergie d'émission associée en fonction de la position radiale au sein du puits. (d) Variation de la durée de vie en fonction de l'énergie d'émission via une corrélation spatiale. Les motifs rouges ont été capturés dans la barrière supérieure, entre 20 et 8 nm et entre 44 et 8 nm par rapport au centre du puits à 2 et 9 pA. Les motifs verts ont été acquis dans la barrière inférieure, entre 8 et 26 nm et entre 8 et 49 nm par rapport au centre du puits à 2 et 9 pA. Les motifs bleus ont été acquis dans le puits quantique à $\pm 6$ nm. Toutes les données ont été acquises à 150 K. . . . .	102
6.9	Intensité d'émission radiale du puits quantique. (a, b et c) Pour le cas du nanofil 6.5a, 6.7a et 6.8a. . . . .	103
6.10	Spectre de perte d'énergie des électrons provenant d'une seule acquisition. Il distingue, d'une part, l'ensemble des électrons détectés (illustrés en bleu) et, d'autre part, les électrons détectés en coïncidence temporelle (CLE), c'est-à-dire ceux survenant dans la plage de 5 à 200 ns avant l'émission du photon (indiqués en rouge). Pour une meilleure lisibilité, les spectres ont été normalisés, et le spectre associé à l'EELS a été déplacé de 0.04 unité sur l'axe y, en utilisant l'échelle normalisée. . . . .	104
6.11	Efficacité quantique mesurée avec la CLE sur un puits quantique GaN/AlN. . . . .	105
6.12	Chemins de désexcitation menant à l'émission de photons après l'excitation par un électron incident. Les excitations se distinguent par des flèches verticales violettes. Celles n'impliquant pas de particules individuelles (excitons, plasmons volumiques et de surface, etc.) se représentent entre un état fondamental (F) et un état excité (E). Les transitions vers le niveau d'énergie final au sein du puits quantique, entraînant l'émission de photons, sont symbolisées par des flèches verticales oranges. Reproduit de [16]. . . . .	106
7.1	Schéma expérimental de la coïncidence temporelle entre les électrons transmis et les photons corrélés déterminé par la fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ . . . . .	111

# Liste des tableaux

1.1	Valeurs de gap pour AlN, GaN et InN à T=0 [17]. . . . .	18
2.1	Comparaison des Microscopes VG HB501, Ultrastem et Chromatem. . . . .	34
3.1	Récapitulatif des paramètres de réseau des TMD (MoSe <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> et WS <sub>2</sub> ) calculé par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) issu de [18]. . . . .	49
3.2	Absorption du pic X <sub>A</sub> (en eV) en fonction de la température pour les monocouches de TMDS. Les valeurs initialement rapportées en longueurs d'onde ont été converties en énergie. Les températures fournies sont des estimations approximatives (à ±30 K) des valeurs rapportées [19]. . . . .	50
3.3	Dimensions cristallographiques des nitrures à 300 K. . . . .	53
3.4	Valeurs de gap pour AlN, GaN et InN à T=0 [17]. . . . .	54

# Chapitre 1

## Introduction

L'objectif central de cette thèse est d'explorer en profondeur la dynamique d'un système nanométrique soumis à une excitation électronique. Pour établir une compréhension approfondie préalable du projet, notre démarche initiale s'est concentrée sur des techniques spectroscopiques de base, notamment l'EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons) et la cathodoluminescence (sections 2.5.1 et 2.5.2). Ces méthodes ont été utilisées au sein d'un microscope électronique en transmission (STEM) pour étudier des matériaux de faibles dimensions, tels que les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition et les puits quantiques à base de nitrure d'éléments III.

Afin de contextualiser mon projet de thèse, cette introduction débutera en exposant les intérêts et les applications concrètes de ces matériaux luminescents. La description des effets excitoniques, responsables de l'émission des photons dans le cas de matériaux à faible dimension (section 1.2.1), et plus spécifiquement dans le contexte des puits quantiques, sera présentée. Cette description sera précédée d'une étude fondamentale du puits conduisant au confinement des charges (section 1.2.2).

Dans un second volet, nous explorerons la technique de coïncidence temporelle électron-photon (section 1.3), qui permet une analyse dynamique d'un système sous excitation. Pour garantir une résolution temporelle optimale, nous avons recouru à une nouvelle génération de détecteurs : le Timepix3.

# 1.1 Intérêts et applications des matériaux luminescents à haute efficacité

## 1.1.1 Dichalcogénures de métaux de transition (TMDs)

Les progrès notables dans la manipulation des propriétés électroniques du graphène ont suscité l'intérêt pour de nouveaux matériaux bidimensionnels [20]. Les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition (TMD), tels que le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) et ses homologues ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ), ont récemment émergé comme des nanostructures prometteuses [21], du fait de leur potentiel étendue couvrant diverses applications dans le domaine de l'optoélectronique [22, 23].

Les semi-conducteurs TMD, représentés par la structure  $\text{MX}_2$  (où M correspond à W ou Mo, et X à des atomes de chalcogénure), adoptent la phase 2H (voir Figure 3.1). Ils présentent une particularité : une bande interdite indirecte à l'état massif, mais directe sous forme de monocouche [24, 25], ce qui induit une interaction intense avec la lumière, mise en évidence par photoluminescence [19]. Pour exploiter pleinement cette interaction lumineuse intense, des prototypes de divers composants électroniques tels que des phototransistors [26], des cellules photovoltaïques [27] et des LED [28] ont été conçus, fabriqués et ont passé avec succès les tests. En raison de leur dimensionnalité réduite, ces matériaux présentent des excitons et des trions très stables. Cette remarquable stabilité des excitons dans les monocouches de  $\text{MX}_2$  ouvre des perspectives fascinantes pour explorer le couplage intense entre la lumière et la matière. Cette avancée pourrait éventuellement conduire à la formation de condensats de Bose-Einstein [29]. Récemment des biexcitons présentant une énergie de liaison d'environ 52 meV ont été observés dans les spectres d'émission de monocouches de  $\text{WSe}_2$  à des densités d'excitons élevées [30]. Ces résultats offrent de nouvelles perspectives expérimentales pour étudier les phénomènes physiques à nombreux corps, qui étaient jusqu'alors observés principalement dans des systèmes inhabituels comme les puits quantiques à basses températures [31, 32]. L'absence de centrosymétrie de la structure cristallographique engendre une distribution des électrons et des trous au sein des vallées, dépendant du spin des charges en question. On parle ainsi de "polarisation de vallée", qui représente un degré de liberté supplémentaire offert par ces matériaux. Cette caractéristique suscite un vif intérêt dans les applications de stockage et de traitement de l'information via des qubits quantiques [33]. Par ailleurs, ces excitations pourraient être générées dans un état de superposition quantique, ouvrant ainsi une voie potentielle vers la réalisation du calcul quantique universel [34]. Ainsi ces matériaux offrent la possibilité de contrôler et de manipuler de manière précise les excitations optiques, tels que les excitons et les trions, ouvrant ainsi des perspectives innovantes dans les secteurs de l'électronique quantique et

des technologies photoniques évoluées. Grâce aux avancées dans les techniques d'analyse à l'échelle nanométrique, telles que la cathodoluminescence et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, les propriétés optiques de ces monocouches peuvent être scrutées de manière détaillée [35]. En résumé, les monocouches de TMD représentent un domaine de recherche dynamique, porteur d'innovations et prometteur pour des avancées futures dans de nombreux secteurs, de l'électronique quantique à la photonique de pointe.

### 1.1.2 Matériaux nitrure d'éléments III

Les semiconducteurs de nitrure d'éléments III (III-N) constituent une classe de matériaux aux propriétés intéressantes, avec un potentiel prometteur dans divers domaines technologiques [36–43]. Leur grande flexibilité à fonctionner dans une vaste plage de tensions [44] et de températures [45] constitue un avantage majeur. De plus, leur efficacité remarquable à convertir l'énergie électrique en lumière visible en fait des candidats idéaux pour des composants électroniques avancés, tels que les diodes électroluminescentes (LED) et les lasers [36, 38]. Leur popularité découle de leur capacité à produire un éclairage de haute intensité, durable dans le temps [46]. En jouant sur la composition avec le gallium (Ga), l'aluminium (Al) ou l'indium (In), on modifie la structure de bande, ce qui influence les spectres d'émission et d'absorption, couvrant ainsi une large gamme, du visible à l'ultraviolet.

	AlN	GaN	InN
$E_{\text{gap}} (T=0)$	6.230	3.507	0.69

Table 1.1 – Valeurs de gap pour AlN, GaN et InN à T=0 [17].

L'exploration des semiconducteurs à très faible dimension, comme les puits quantiques, ouvre des horizons prometteurs. En contrôlant la taille de ces puits, on peut ajuster les niveaux des états quantifiés pour concevoir des dispositifs optoélectroniques à des longueurs d'ondes spécifiques [47, 48]. En ajustant finement la taille et la forme du puits quantique, on peut manipuler les états quantiques des électrons et des trous, offrant ainsi un environnement propice au stockage et à la manipulation de l'information quantique [49].

Ces structures offrent une capacité précise pour quantifier les niveaux d'énergie, explorer les transitions électroniques et étudier les mécanismes de luminescence à une échelle restreinte. En restreignant les dimensions spatiales, les puits quantiques assurent un contrôle fin des propriétés électroniques, impactant directement la distribution des états électroniques et donc les caractéristiques de luminescence.



## 1.2 Effets excitoniques dans les matériaux à faible dimension

Au cœur des propriétés des matériaux semi-conducteurs réside l'exciton, une quasiparticule issue de l'interaction entre un électron excité et l'absence d'un électron dans la structure de bande du matériau, créant ce que l'on nomme un "trou". L'exciton est formé par une attraction électrostatique résultant des charges de signes opposés, attirées entre elles par les forces coulombiennes. L'énergie de liaison d'une paire électron-trou correspond à l'énergie requise pour séparer l'électron du trou.

### 1.2.1 Excitons dans un système confiné

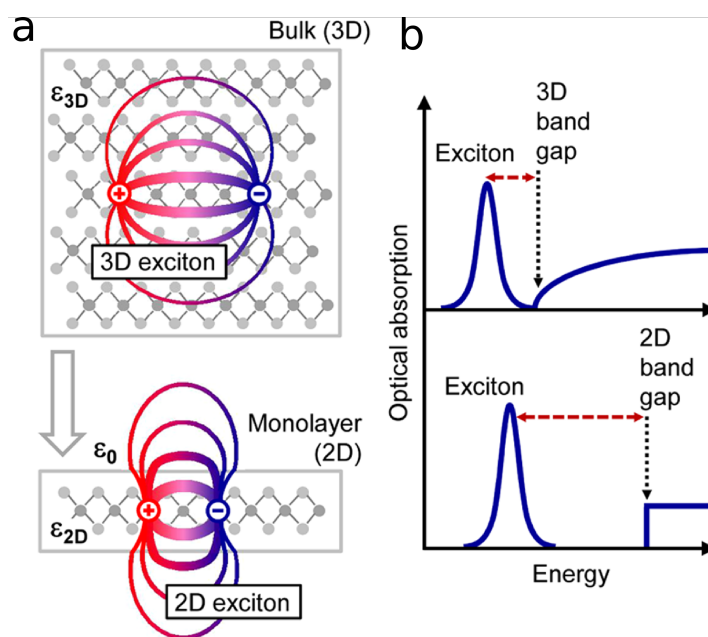


Figure 1.1 – Confinement quantique et rapprochement spatial des charges. a, Schéma illustrant le confinement des porteurs de charge et leur proximité spatiale due à l'absence de couches adjacentes dans les matériaux 2D par rapport aux matériaux 3D en vrac. b, Augmentation consécutive de la bande interdite et de l'énergie de liaison des excitons dans les matériaux semi-conducteurs 2D. Figure reproduit de [1].

La réduction de la dimension d'un matériau induit un confinement spatial accru des porteurs de charge, tels que les électrons et les trous. La Figure 1.1 illustre l'impact du confinement sur les charges liées. La diminution de la dimensionnalité exerce une contrainte spatiale sur les porteurs de charge, les rapprochant (voir Figure 1.1a), ce qui intensifie les interactions de Coulomb entre eux. Une étude a démontré qu'en ne prenant pas en compte l'effet de la variation de l'environnement diélectrique en fonction de la dimension du matériau, l'énergie de liaison est 4 fois supérieure dans un TMD bidimensionnel que dans son homologue massif [1]. Deuxièmement, dans le matériau 2D par rapport à son homologue massif [1], le champ est moins écranté, résultant en une augmentation de la permittivité.

Cette réduction de l'écrantage du champ conduit à une augmentation de l'énergie de liaison dans le matériau 2D, là où le champ électrostatique coulombien est moins compensé. Ainsi, avec ces deux effets qui tendent à accroître l'énergie de liaison de l'exciton dans le matériau 2D par rapport à son homologue bulk, l'énergie de liaison augmente.

Il est également possible qu'une énergie de liaison soit présente entre 2 charges de même signe et 1 charge de signe inverse (constitué de 2 électrons et 1 trou ou 2 trous et un électron), qu'on appelle un trion étant une quasiparticule chargée. Comme l'exciton, le trion peut interagir avec la lumière et présente des propriétés optiques intéressantes (voire section 5.2).

## 1.2.2 Excitons dans un puits quantique

### Etude fondamentale d'un puits quantique

Notre approche pour former des puits quantiques consiste à incorporer un matériau de faible dimension dans un matériau hôte présentant une bande interdite énergétique plus large que celle du premier matériau [17]. Il s'agit d'une jonction de type I, qui dépend de l'orientation de l'interface. Dans le cadre de notre étude, cela se concrétise par l'intégration du GaN dans l'AlN. L'équation de Schrödinger décrit le comportement des particules quantiques. Pour un puits quantique, elle est résolue en tenant compte des conditions aux limites imposées par le potentiel du puits. Les niveaux d'énergie dépendent de la géométrie du puits, de sa profondeur et de la masse effective de la particule dans ce contexte. Les solutions de l'équation de Schrödinger pour un puits quantique décrivent les états stationnaires possibles des particules confinées à l'intérieur du puits. Ces états stationnaires correspondent à des niveaux d'énergie quantifiés.

L'équation de Schrödinger pour une particule confinée peut être exprimée ainsi :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.1)$$

Les symboles utilisés ont les significations suivantes :  $\hbar$  représente la constante de Planck réduite,  $m$  désigne la masse de la particule,  $V(x)$  correspond au potentiel du puits quantique,  $E$  représente l'énergie de la particule, et enfin,  $\psi(x)$  représente la fonction d'onde.

Pour un puits quantique unidimensionnel, les niveaux d'énergie discrets obtenus par la résolution de l'équation de Schrödinger représentent les différents états quantiques dans le puits :

$$E_{conf.,e^-}^n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2m^*L^2} \quad (1.2)$$

Les niveaux d'énergie associés dépendent de la taille du puits ( $L$ ) et de la masse effective ( $m^*$ ) de la particule.

### Effets excitoniques

L'émission d'un photon depuis un puits quantique, constitué de couches de GaN, est le résultat de la recombinaison d'une paire électron-trou à l'intérieur du GaN. L'énergie d'émission correspondant à la recombinaison de la paire électron-trou est donnée par la formule suivante :

$$E_{\text{radiative}} = E_{\text{gap, GaN}} + E_{\text{conf., } e^-}^n + E_{\text{conf., } h}^n - E_{\text{liaison}}^{e^- - h} + V(\vec{E}_{\text{Stark}}) \quad (1.3)$$

$E_{\text{radiative}}$  représente l'énergie émise par un photon provenant d'un puits quantique.  $E_{\text{gap, GaN}}$  fait référence à l'énergie de la bande interdite du matériau constituant le puits quantique, qui, dans ce cas, est le GaN.

Les termes  $E_{\text{conf., } e^-}^n$  et  $E_{\text{conf., } h}^n$  correspondent respectivement à l'énergie des états  $n$  résultant du confinement de l'électron et du trou. Le terme  $E_{\text{liaison}}^{e^- - h}$  représente l'énergie de liaison entre l'électron et le trou. Enfin,  $V(\vec{E}_{\text{Stark}})$  rend compte de l'effet Stark induit par la présence d'un champ électrique dans le puits, influant sur l'énergie de recombinaison. La nature et l'origine de cet effet seront discutées plus en profondeur dans la section 3.2.2.1.

De plus, l'énergie de liaison d'un exciton est accrue dans le cas d'un confinement, comparativement à l'absence de confinement, comme démontré dans diverses situations, notamment pour le puits quantique de GaN/AlGaIn en fonction de son épaisseur [50], ainsi que dans d'autres types de puits quantiques [51–53]. En effet, en raison du confinement spatial de l'électron et du trou dans le puits quantique, la proximité spatiale réduite entre l'électron et le trou génère une force coulombienne plus intense par rapport au cas sans confinement.

## 1.3 Techniques d'investigation nanométriques de désexcitation d'un système

Comprendre les mécanismes de désexcitation d'un système revêt une importance fondamentale, offrant des aperçus précieux sur les processus internes et les interactions régissant son comportement. La capacité à contrôler la désexcitation ouvre des portes vers la manipulation des propriétés des matériaux pour des applications spécifiques, telles que le stockage d'informations ou la conception de dispositifs optoélectroniques. La compréhension du passage d'un état excité à un état fondamental est essentielle

pour valider les modèles théoriques et anticiper le comportement des systèmes dans des contextes variés. La Figure 1.2 illustre schématiquement l'émission d'un photon dans un puits quantique, résultant d'une désexcitation après une phase d'excitation. Notre objectif consistera à examiner en détail les processus de désexcitation dans un puits quantique, aboutissant à l'émission de photons.

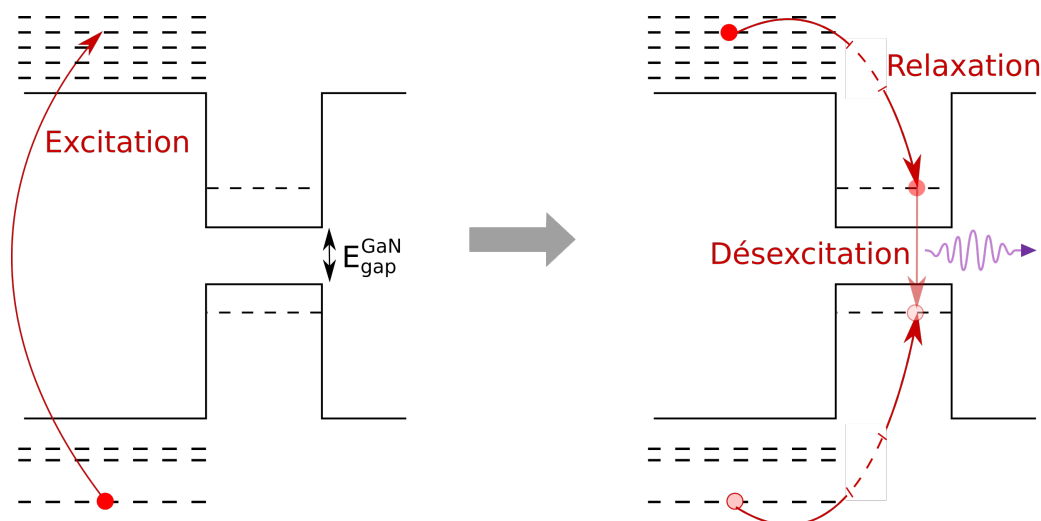


Figure 1.2 – Illustration du processus de désexcitation conduisant à l'émission d'un photon dans un puits quantique.

La recombinaison de la paire électron-trou au sein du puits quantique, illustrée dans la Figure 1.2, est responsable de l'émission du photon. Il est important de souligner que ce schéma ne prend pas en compte l'énergie de liaison de la paire électron-trou, ce qui entraîne une réduction de l'énergie du photon émis.

### 1.3.1 Etude énergétique

La première approche vise à examiner les transitions optiques autorisées, qui se produisent suite à l'absorption d'énergies spécifiques, et qui aboutissent au processus de désexcitation. De cette manière il est possible d'étudier les divers chemins de désexcitation d'un système en fonction des transitions énergétiques spécifiques qui les ont déclenchés. Nous verrons que la variation de ces énergies d'absorption peut dépendre de la structure électronique de l'échantillon, de ses interactions électroniques et de sa composition chimique.

Une technique qui nous permet une étude des différents processus de désexcitation est la photoluminescence (PL). Le principe consiste à étudier le spectre de luminescence d'un matériau excité par un laser. Lorsque des électrons retombent à leur niveau d'énergie initial après une excitation, ils émettent des photons de longueur d'onde différente de celle des photons absorbés. Bien que cette technique permette l'étude des photons émis par le matériau, elle ne permet pas une étude des chemins de

désexcitation du matériau. La spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE) représente une approche expérimentale similaire, bien conceptuellement distincte, qui permet d'étudier les diverses voies de désexcitation possibles [2]. Elle consiste à analyser la réponse du matériau à différentes longueurs d'onde, en observant comment ces variations influencent les propriétés de la lumière émise (photoluminescence). Ainsi, cette technique permet de comprendre comment l'énergie lumineuse externe est absorbée par le matériau et comment cela affecte la photoluminescence résultante. En analysant l'énergie absorbée par l'échantillon, il devient possible de déduire les transitions au sein de celui-ci qui mènent à l'émission de lumière, ainsi que d'évaluer leur efficacité. La Figure 1.3 est un schéma expérimental de la technique.

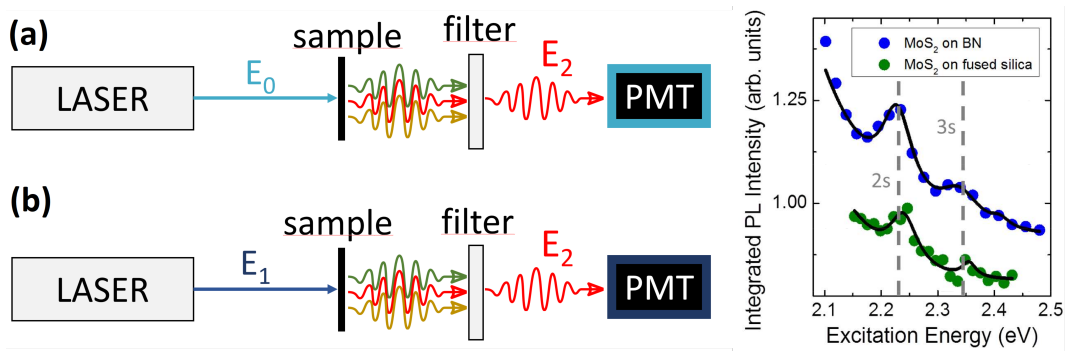


Figure 1.3 – Spectroscopie d'excitation de photoluminescence. (a) Acquisition initiale à l'énergie  $E_0$  pour établir la première référence de la dépendance  $I_{\text{émission}}(E_{\text{Laser}})$ . (b) Deuxième acquisition à l'énergie  $E_1$  ( $> E_0$ ) pour établir un second point et former la courbe de dépendance. Le spectre à droite a été extrait et reproduit à partir de [2]. Pour chaque longueur d'onde d'excitation, un spectre de photoluminescence (émission) a été enregistré et intégré sur le pic d'émission associé à l'exciton  $X_A$ .

Le spectre d'excitation de la photoluminescence représente la variation d'intensité des photons émis en fonction de l'énergie absorbée. Un filtre énergétique est utilisé avant la détection par le photomultiplicateur, permettant ainsi de cibler et d'isoler sélectivement un seul type d'émission de photon pour l'étude. Lors d'une excitation optique, l'énergie absorbée concorde avec l'énergie émise par la source lumineuse, en l'occurrence le laser. Pour établir le spectre d'excitation de la photoluminescence, il est indispensable de moduler les longueurs d'onde émises par le laser. Par conséquent, pour obtenir un spectre d'intensité émise en fonction de l'énergie absorbée, il est nécessaire de réaliser plusieurs mesures de différentes énergies d'excitation, dévoilant ainsi une contrainte de la méthode. De plus, l'analyse spatiale de la PLE se trouve restreinte par la résolution spatiale de la sonde. En outre, cette résolution spatiale varie en fonction de l'énergie de la sonde, supposée être variable pour la création du spectre, ce qui complique l'estimation d'une résolution spatiale moyenne. L'utilisation d'une excitation par sonde électronique au sein d'un microscope électronique résout ce problème (voire section 2.1). Le faisceau d'électrons traité en transmission offre une résolution spatiale subnanométrique. Il est important de no-

ter que l'échantillon ne peut absorber qu'une fraction de l'énergie de la sonde. À travers le spectromètre EELS, on évalue l'énergie perdue par chaque électron, déduisant ainsi l'énergie absorbée (voire section 2.5.1.1). Quant au photon, il est détecté par un photomultiplicateur après avoir été réfléchi par un miroir parabolique dans le plan perpendiculaire à l'axe du faisceau. La synchronisation temporelle entre un photon, émis lors de l'émission, et un électron, permet d'identifier l'électron à l'origine de l'émission du photon. Cette synchronisation temporelle a pu être mise en oeuvre par le détecteur Timepix3 qui est utilisée pour la détection des électrons. Avec une conception novatrice de pixels hybrides (ASIC), ce détecteur permet une détection directe et précise des électrons, la conversion numérique du temps d'arrivée peut atteindre la valeur nominale spécifiée de 1,5625 nanosecondes [12]. Le chapitre 4.4 détaille l'étude et le développement du détecteur, réalisés dans le but d'optimiser sa résolution. L'approche novatrice de la spectroscopie d'excitation de cathodoluminescence (CLE) [16] démontre alors qu'une étude subnanométrique des différents chemins de désexcitation conduisant à l'émission d'un photon est possible. La Figure 1.4 constitue une introduction visuelle de la CLE, la technique expérimentale est détaillée dans la section 4.6.2.

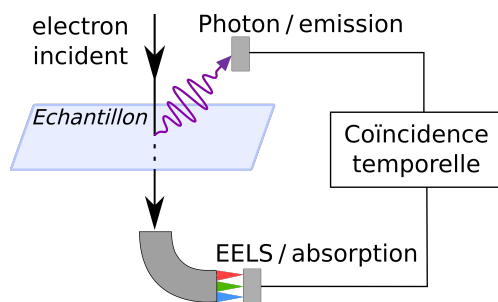


Figure 1.4 – Schématisation simplifiée du concept expérimental de la spectroscopie d'excitation en cathodoluminescence (CLE), visant à identifier le type de transition excitante conduisant à l'émission d'un photon.

### 1.3.2 Etude temporelle

La seconde approche consiste à étudier la durée de vie de l'état excité. Cette approche fournit des informations cruciales sur la dynamique interne du système. Deux techniques, expérimentalement distinctes mais conceptuellement assez similaires, ont été mises en oeuvre au cours de la thèse pour cette mesure temporelle. La première consiste à mesurer le temps de corrélation entre "photons-bunches" (regroupement de photon). Cette technique, connue depuis une dizaine d'années, exploite le délai temporel entre différents photons émis par cathodoluminescence [54, 55] et a déjà été utilisée pour estimer la durée de vie d'une paire électron-trou dans un puits quantique. Elle permet également l'étude de sources de photons uniques qui ne sont pas étudiées dans cette thèse [56]. Une autre technique

développée au LPS consiste à mesurer la durée de vie entre l'excitation et l'émission [16]. La technique expérimentale consiste à exploiter le regroupement de photons en cathodoluminescence [57]. En effet, on peut montrer que la fonction d'autocorrélation du signal de CL comporte un pic à délai nul, dont la largeur est directement reliée à au temps de vie. Lorsque l'absorption énergétique excède l'énergie du photon émis, plusieurs étapes de désexcitation du système peuvent précéder l'émission du photon.

La première phase, liée à un ou plusieurs cycles d'excitation suivis de désexcitation et conduisant à la formation d'une paire électron-trou ( $\Delta t_1$ ), est négligeable par rapport à la durée de vie de la paire électron-trou avant la recombinaison ( $\Delta t_2$ ). Ces cycles représentent des transitions indépendantes de la paire électron-trou. En revanche, le dernier processus de désexcitation peut entraîner l'excitation d'une nouvelle paire électron-trou. Par exemple, lorsqu'un plasmon de volume est excité, sa durée de vie est inférieure à une centaine de femtosecondes avant de former une paire électron-trou lors de sa désexcitation, tandis que la durée de vie de la paire électron-trou dans un puits quantique est supérieure à la nanoseconde. La Figure 1.5 illustre les deux phases de désexcitation conduisant à l'émission d'un photon.

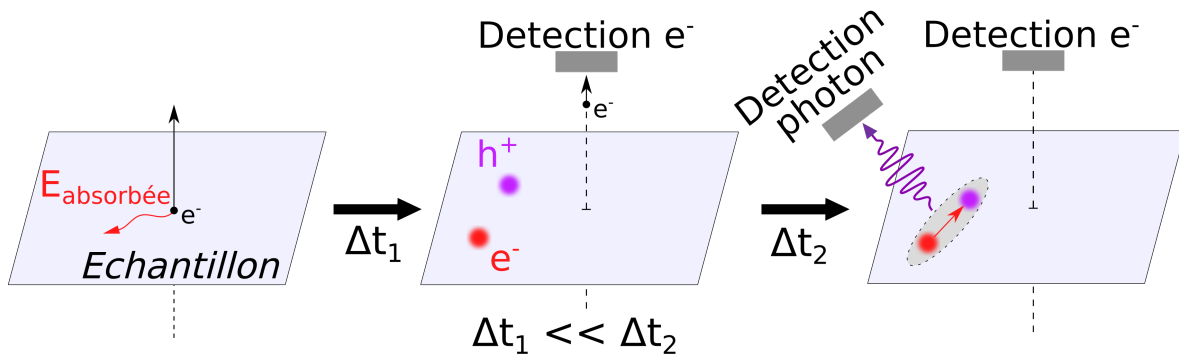


Figure 1.5 – Illustration schématique du délai entre l'excitation de l'échantillon et l'émission d'un photon.

Les deux aspects, énergétique et temporel, offerts par la technique de coïncidence temporelle électron-photons, fournissent des informations complémentaires sur la dynamique des systèmes excités. Ils offrent des aperçus précieux des propriétés optiques et de la cinétique des processus électroniques au sein des matériaux

## Chapitre 2

# Technique expérimentale - Généralités

### 2.1 Microscopie électronique (du TEM au STEM)

L'avènement des sciences des matériaux et de la nanotechnologie a engendré une quête incessante de résolution et de précision dans l'exploration des structures à l'échelle nanométrique. Contrairement aux microscopes optiques traditionnels, qui sont limités par la diffraction optique, le Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM) contourne cette limite en se concentrant sur la région d'interaction immédiate entre la sonde et l'échantillon [58]. L'intégration d'ondes évanescentes dans le SNOM représente une avancée majeure, surmontant ainsi les limites liées à la diffraction optique et procurant une résolution spatiale améliorée pour l'analyse détaillée des structures nanométriques. Toutefois, le SNOM permet une étude uniquement surfacique. D'autres techniques, telles que le STED (Déplétion par Émission Stimulée), offrent des alternatives, bien qu'elles soient néanmoins restreintes par leur capacité limitée à pénétrer en profondeur dans l'échantillon [59]. Le microscope électronique à transmission (TEM) se distingue par sa capacité à surpasser les limitations de résolution spatiale présentes dans les microscopes optiques traditionnels. De plus, il conserve la capacité de pénétrer en profondeur dans l'échantillon, facilitant ainsi une étude en transmission [60]. Effectivement, la résolution des microscopes optiques se trouve contrainte par la longueur d'onde de la lumière visible, limitant la capacité de discrimination des détails inférieurs à environ 200 nanomètres. En revanche, dans un microscope électronique en transmission (TEM), les électrons accélérés à 60 keV permettent d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de 0.1 nm. Cette caractéristique confère au TEM la capacité d'effectuer des études à une échelle sub-



atomique [60], surpassant ainsi les limites des microscopes optiques conventionnels. Cependant, cette avancée n'est pas exempte de défis. Les échantillons observés au TEM sont soumis à des contraintes, notamment la nécessité d'être suffisamment minces pour permettre la transmission des électrons. De plus, l'énergie élevée des faisceaux d'électrons peut entraîner des dommages aux échantillons sensibles. Le microscope électronique en transmission (TEM) offre une approche spectroscopique avancée grâce à la technique EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), détaillée dans la section 2.5.1.1. Cette méthode permet l'analyse des pertes d'énergie des électrons lors de leur interaction avec un échantillon, fournissant des informations cruciales sur la composition et les propriétés électroniques des matériaux [61]. Pour une exploration ciblée à l'échelle nanométrique, le microscope électronique à balayage à transmission (STEM) présente un avantage significatif par rapport au TEM conventionnel. En effet, le STEM permet une focalisation précise du faisceau d'électrons sur une région spécifique de l'échantillon, offrant ainsi la possibilité d'une cartographie spectroscopique à l'échelle atomique [62]. Dans les deux sections suivantes, nous explorerons de manière approfondie la distinction entre deux types de pertes en fonction de l'énergie perdue par les électrons.

## 2.2 Imagerie dans un STEM (BF, HAADF)

Afin d'obtenir une représentation visuelle de notre échantillon au sein d'un STEM, différentes techniques sont disponibles. L'imagerie la plus simple repose sur l'utilisation du détecteur de diffraction, une projection de l'image où le contraste est déterminé par sa phase [63]. Une image projetée de l'échantillon peut être obtenue en défocalisant l'échantillon. Elle offre une méthode d'étude rapide, car elle ne nécessite pas de balayage de la zone d'intérêt, étant donné que l'analyse se concentre sur un faisceau défocalisé.

### Bright field

En mode bright-field (BF), le faisceau électronique traversant l'échantillon est soigneusement focalisé. Le bright field implique la détection des électrons alignés avec l'axe du faisceau électronique, générant ainsi un contraste à la fois en phase et en amplitude.

La Figure 2.1 présente une image en mode BF capturée par le microscope Ultrastem, un microscope STEM interne au laboratoire dont une présentation détaillée est prévue dans la section 2.4, mettant en évidence un puits quantique et ses barrières constituées de GaN/AlN. Notamment, les colonnes d'atomes de GaN apparaissent plus sombres que celles associées à l'AlN, malgré des épaisseurs identiques et des paramètres de maille similaires.

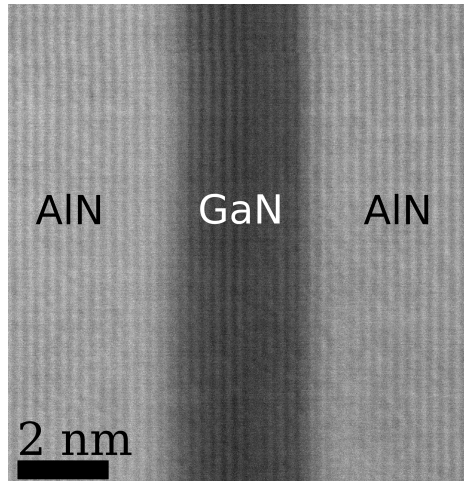


Figure 2.1 – Image en champs clairs d'un puits quantique GaN/AlN, acquise au moyen du microscope Ultrastem et préparée par Elçin Akar du CEA-Leti Grenoble.

### Dark Field

Le mode Dark Field (champ sombre) en microscopie électronique en transmission (STEM) offre une perspective complémentaire au BF, mettant en lumière des détails spécifiques de l'échantillon grâce à la détection sélective des électrons diffusés à haut angle, notamment la diffusion Rutherford. Lorsque les électrons rencontrent des noyaux atomiques, ils subissent une déviation due à la charge positive du noyau, génèrent ainsi des zones brillantes sur l'image. La diffusion Rutherford dépend directement de la charge positive du noyau et, par conséquent, du numéro atomique de celui-ci. Plus précisément, les électrons sont déviés par la force électrostatique résultant de l'interaction entre leur charge négative et la charge positive du noyau. Cette déviation accroît l'intensité dans les régions où la diffusion Rutherford est plus marquée, permettant ainsi une distinction du numéro atomique entre différents atomes par une analyse de contraste. La Figure 2.2 dévoile une image en mode HAADF capturée par le microscope Ultrastem, mettant en évidence un puits quantique GaN/AlN. En raison du numéro atomique plus élevé du Ga (Z=31) par rapport à celui de l'Al (Z=13), la diffusion des électrons est accrue, expliquant ainsi l'intensité supérieure des atomes de Ga par rapport à ceux de l'Al dans l'image.

La formule de Rutherford s'écrit :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{Z}{16\pi^2 a_0 \sin^2(\theta/2)} \right)^2 \left( \frac{\sin^2(\theta/2)}{(\theta_0/2)^2} + \frac{(\theta_0/2)^2}{\sin^2(\theta/2)} \right)^2$$

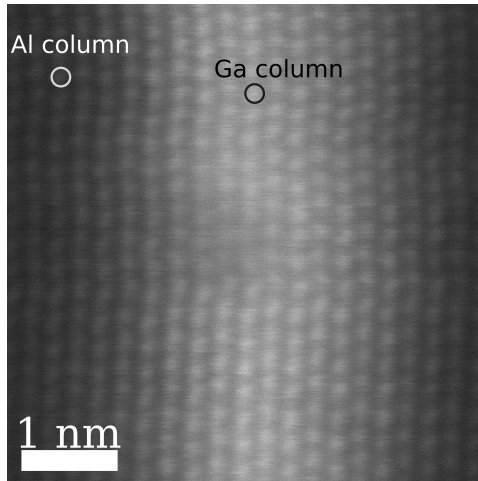


Figure 2.2 – Image en champs sombre à haut angle de diffusion (HAADF) d'un puits quantique GaN/AlN, acquise au moyen du microscope Ultrastem et préparée par Elçin Akar du CEA-Leti Grenoble.

où :

$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$  est la section efficace différentielle par unité d'angle solide,

$\lambda$  est la longueur d'onde de la particule incidente (électrons dans le cas du STEM),

$Z$  est le numéro atomique du noyau cible,

$a_0$  est le rayon de Bohr,

$\theta$  est l'angle de diffusion,

$\theta_0$  est le paramètre d'impact (contraste).

La formule montre justement que le contraste observé dépend du numéro atomique de l'atome sondé. Les contrastes élevés dans le Dark Field peuvent mettre en évidence des variations subtiles dans la diffusion électronique, fournissant ainsi des informations sur la disposition spatiale des atomes. Cependant, au sein du Dark Field, deux approches spécifiques se démarquent : le middle-angle Annular Dark Field (MAADF) et le High-Angle Annular Dark Field (HAADF), lesquelles se distinguent par la géométrie de la collecte des électrons dispersés (voire Figure 2.3). Le MAADF, grâce à sa géométrie de collecte, couvre un angle de diffusion plus restreint que l'HAADF. L'angle de collecte du HAADF se situe entre 50 et 80 mrad.

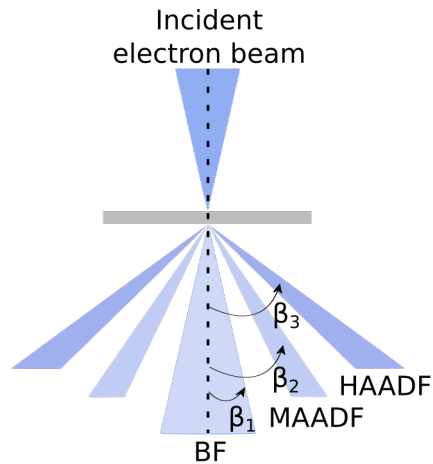


Figure 2.3 – Détection des champs Bright Field (BF), annular Dark Field à angle moyen (MAADF) et annular Dark Field à angle élevé (HAADF). Chaque champ est détecté à des valeurs spécifiques de l'angle  $\beta$ , où  $0 < \beta_1 < \alpha$ ,  $\alpha < \beta_2 < 80 \text{ mrad}$  et  $\beta_3 > 80 \text{ mrad}$ , grâce à des détecteurs dédiés.

## 2.3 Diffraction dans un STEM

Lorsque des électrons, présentant une dualité onde-particule, interagissent avec un réseau cristallin, leur comportement ondulatoire donne lieu à des phénomènes de diffraction. La taille des taches dans un motif de diffraction dépend de l'angle de convergence. Ainsi, avec un angle de convergence élevé, on peut obtenir des motifs à haute résolution spatiale, mais les disques seront alors plus grands. C'est le cas de la diffraction électronique à faisceau convergent (CBED). Pour obtenir un motif avec de petits disques, le faisceau doit être large dans l'espace (ce qui correspond à un petit angle de convergence). La longueur d'onde des électrons dans le STEM est de l'ordre de 3 picomètres. Cette caractéristique permet au faisceau d'électrons d'interagir avec la structure atomique du matériau de manière similaire à une onde. La diffraction dans un STEM est régie par la condition de diffraction de Bragg. Selon cette condition, l'interférence constructive des ondes électroniques se produit à des angles bien définis, où la distance interplanare du réseau cristallin ( $d_{hkl}$ ), la longueur d'onde des électrons ( $\lambda$ ), et l'ordre de diffraction ( $n$ ) sont liés par l'équation :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_n) = n\lambda \quad (2.1)$$

Pour observer la diffraction dans un STEM, le détecteur de diffraction, est utilisé pour enregistrer les motifs de diffraction. Le détecteur de diffraction se compose d'un détecteur CMOS, couplé à un scintillateur, placé dans l'axe du faisceau d'électrons pour détecter les électrons transmis à travers l'échantillon. C'est un détecteur basé sur des images dans le plan de diffraction. Les motifs de diffraction, résultant de l'interférence constructive des ondes électroniques dispersées par le réseau cristallin, fournissent

des informations sur la structure et l'ordre atomique du matériau. Étant donné que la diffraction est un phénomène élastique, il est crucial de noter que les ondes électroniques incidentes et diffractées ont des longueurs d'onde égales, ce qui est essentiel pour assurer la conservation de l'énergie. La différence entre ces ondes est représentée par un vecteur de diffusion, noté  $\vec{K} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ . L'introduction du concept de la sphère d'Ewald est une étape clé dans l'analyse de la diffraction dans l'espace réciproque. Lorsque les électrons interagissent avec un réseau cristallin, cette sphère permet de visualiser les relations géométriques et d'évaluer les conditions de diffraction de manière efficace. Dans l'espace de Fourier, la sphère d'Ewald est centrée à l'origine et a un rayon égal à  $\frac{1}{\lambda}$  ( $= |\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|$ ) où  $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons. Cette sphère est tracée de manière à englober tous les motifs accessibles par les vecteurs d'onde des électrons qui participent à la diffraction (Figure 2.4). Lorsque la sphère d'Ewald intersecte les points du réseau réciproque une diffraction constructive se produit.

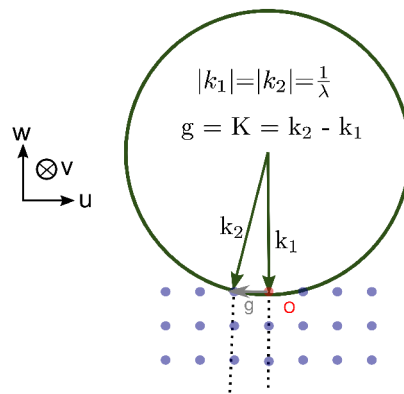


Figure 2.4 – La disposition géométrique englobant l'onde d'électrons incidente, l'onde d'électrons diffractée, l'angle de diffraction et le réseau réciproque à l'intérieur d'un cristal, générant la sphère d'Ewald. L'intersection de cette sphère avec les motifs du réseau réciproque entraînera des interférences constructives [3].

Dans notre étude, la structure cristalline n'a pas été examinée car elle est déjà bien connue. Nous avons utilisé la diffraction uniquement pour orienter les nanofils d'AlN/GaN le long de l'axe de la zone, dans le but d'aligner le plan atomique perpendiculaire à l'axe du faisceau et ainsi obtenir une image atomique du nanofil. Un exemple d'image issu du détecteur de diffraction d'un nanofil AlN/GaN est présenté dans la Figure 2.5 hors focus et en focus.

## 2.4 Présentation schématique du STEM

La section 2.1 met en évidence les atouts des microscopes électroniques en transmission par balayage (STEM), combinant une haute résolution spatiale de la sonde avec la capacité d'effectuer une variété de spectroscopies. Cette section se consacre à la présentation approfondie des microscopes STEM

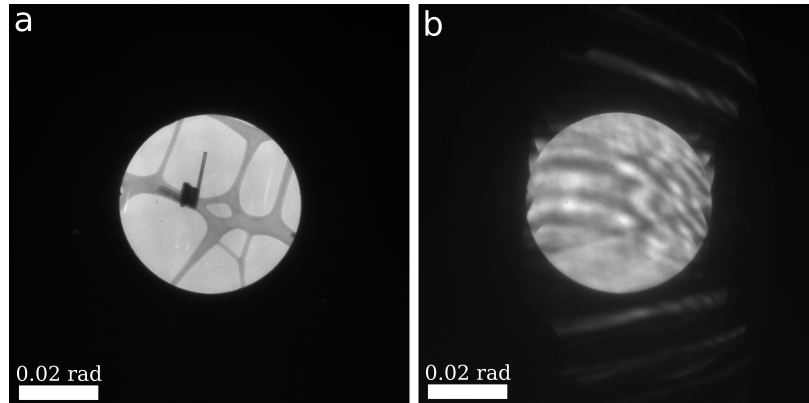


Figure 2.5 – Images du détecteur de diffraction acquises d'un nanofil GaN/AlN : hors focus (a) et en focus (b).

employés dans le cadre de cette thèse. Deux catégories distinctes ont été utilisées : d'un côté, les microscopes corrigés des aberrations, tels que le Nion UltraSTEM 200 et le Nion Hermes 200 (ChromaTEM), et de l'autre, les microscopes non corrigés, à l'exemple du VGHB501 (VG cold).

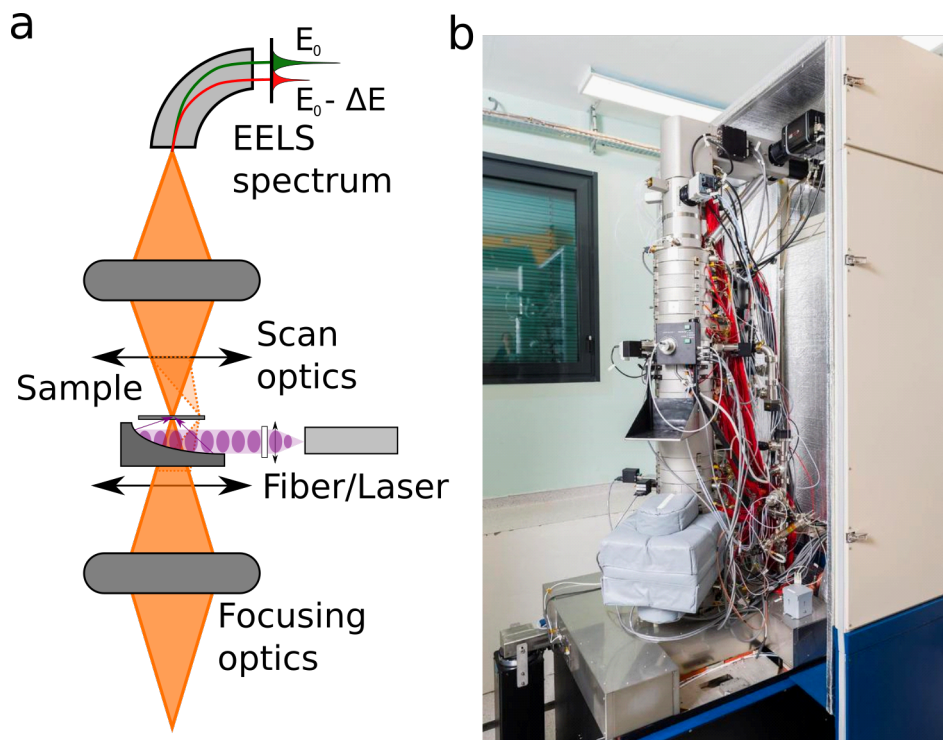


Figure 2.6 – Système de Microscopie Électronique en Transmission par Balayage : (a) Schéma illustratif d'un microscope STEM. (b) Photographie du ChromaTEM.

Le système du microscope électronique à balayage par transmission (STEM) englobe divers composants essentiels qui permettent son fonctionnement et ses capacités d'imagerie haute résolution (voire Figure 2.7a). Au cœur de ce dispositif trône la source d'électrons, une pointe en tungstène d'où les élec-

trons sont extraits. La source d'électrons adoptée est un canon à émission de champ froid (FEG). Contrairement aux microscopes électroniques conventionnels utilisant des filaments chauffés par effet Joule, les sources FEG exploitent le phénomène d'émission de champ. Cela se produit lorsque le filament de tungstène est soumis à un champ électrique intense, permettant aux électrons d'être émis directement de la surface du filament. Un ensemble de composants d'optique électronique revêt une importance cruciale dans la formation du faisceau d'électrons approprié au sein de la colonne du microscope. Cet ensemble inclut des lentilles de condensation pour la formation de la sonde, des correcteurs d'aberrations, une lentille d'objectif pour la focalisation de la sonde sur l'échantillon, des bobines de balayage pour déplacer le faisceau focalisé sur l'échantillon en vue de générer des images et des données multidimensionnelles, ainsi qu'un système de projection. Le dernier élément, le système de projection, permet de réguler la distance équivalente entre le faisceau d'électrons transmis et les détecteurs, influençant ainsi le grandissement des images et des motifs de diffraction. Le porte-échantillon joue un rôle crucial en assurant la stabilité mécanique nécessaire pour l'imagerie à haute résolution des échantillons. Le spectromètre EELS (Spectroscopie des Pertes d'Énergie d'Électrons) disperse le faisceau d'électrons transmis après l'échantillon, permettant ainsi l'étude détaillée des interactions entre le faisceau et l'échantillon. Un miroir parabolique peut être intégré au microscope pour la mise en place d'un système de détection intégré (voir détails dans la section 2.5.2) dédié à l'analyse des photons émis par cathodoluminescence (CL). En ce qui concerne les détecteurs, différents types sont utilisés, tels que le bright field (BF), le dark field à haut angle (HAADF) et le champs sombre à angle moyen (MADF) pour l'imagerie, ainsi que les caméras CL et EELS, enregistrant les spectres CL et EELS. Enfin, bien que le vide ne soit pas directement un composant du microscope, il joue un rôle crucial pour garantir la qualité des données en minimisant l'interaction des électrons avec l'air résiduel, permettant ainsi une propagation libre et non perturbée des électrons. Aux tensions utilisées dans cette étude (60 et 100 keV), le libre parcours moyen des électrons à travers l'échantillon varie de 50 à 150 nm, en fonction du matériau [64, 65]. Cette variation implique que, pour mesurer le faisceau d'électrons transmis, les échantillons doivent avoir une épaisseur correspondante, voire plus mince. Ainsi, les microscopes STEM se révèlent particulièrement adaptés à l'exploration des nanomatériaux et des matériaux 2D, caractérisés par leurs dimensions réduites. De plus, avec des échantillons minces, la probabilité d'une perte d'énergie de l'électron à travers divers effets inélastiques est réduite. Cela permet une meilleure isolation des contributions spécifiques liées à l'émission et la perte d'énergie étudiée, améliorant ainsi la précision de l'analyse des processus inélastiques.

Toutes les études spectroscopiques présentées dans la thèse ont été réalisées avec le microscope ChromaTEM (Figure 2.7b). L'un des intérêts de ce microscope réside dans la présence d'un système spectroscopique combiné intégré permettant l'analyse spectroscopique des photons émis (cathodolu-

minescence) grâce à un miroir parabolique développé et breveté par l'équipe STEM du LPS [66, 67]. La configuration de détection est détaillée dans la section 2.5.2. En parallèle, le spectromètre EELS permet la spectroscopie de la perte d'énergie des électrons à travers l'échantillon (détaillé dans la section 2.5.1.1), autorisant ainsi une étude simultanée de l'absorption et l'émission énergétique de celui-ci. Dans l'objectif de détecter les électrons après avoir traversé le spectromètre magnétique, nous utilisons un détecteur EELS. Le détecteur Timepix3 a été intégré dans ce microscope, offrant ainsi la possibilité d'accéder aux données temporelles relatives à l'arrivée de chaque électron, comme illustré dans la section 4.1. Le principal avantage de ce microscope par rapport à son homologue (Ultrastem) réside dans la remarquable résolution spectrale du faisceau d'électrons employé pour l'analyse de l'échantillon. En effet, grâce à la présence d'un monochromateur, la résolution spectrale du microscope peut atteindre jusqu'à 5 meV [68]. Une description détaillée du fonctionnement du monochromateur sera fournie plus loin dans cette section.

Nous avons également exploité un autre microscope du même fabricant, Nion, connu sous le nom de microscope Ultrastem. Ce microscope est pourvu de correcteurs d'aberrations qui assurent une résolution spatiale atomique, en faisant ainsi un instrument particulièrement bien adapté. Enfin, pour calibrer et optimiser la résolution temporelle du détecteur Timepix3 (consultez la section 4.5), nous avons eu recours à un dernier microscope, le VGHB501. Bien que ce microscope présente une résolution spatiale (1 nm) et spectrale (0.35 eV) incomparable par rapport aux deux autres, la présence d'un miroir parabolique a grandement facilité les premières expériences de coïncidence temporelle électron-photon. Il est équipé de deux condenseurs et d'une lentille objective en tant qu'éléments d'optique électronique. En règle générale, seule l'une des deux lentilles de condensation est utilisée, la seconde étant ajoutée lorsqu'un courant plus élevé est nécessaire.

<b>Paramètre</b>	<b>VG HB501</b>	<b>Ultrastem</b>	<b>Chromatem</b>
Tension de fonctionnement	60 kV	100 kV	60 et 100 kV
Ordre de correction des aberrations	2	3	5
Monochromateur d'électrons	Aucun	Aucun	Oui
Température de l'échantillon	150 K	300 K	150 à 300 K
Configuration CL	Miroir de 3 mm	Aucune	Miroir de 2 mm
Vide de la colonne	$10^{-8}$ mbar	$10^{-8}$ mbar	$10^{-9}$ Torr
Angle de convergence typique	15 mrad	1-30 mrad	1-30 mrad
Angle de collection typique (EELS)	3-15 mrad	10-50 mrad	10-50 mrad
Résolution en énergie	350 meV	250 meV	5-30 meV
Logiciel	Digital Micrograph	Nionswift	NionSwift

Table 2.1 – Comparaison des Microscopes VG HB501, Ultrastem et Chromatem.



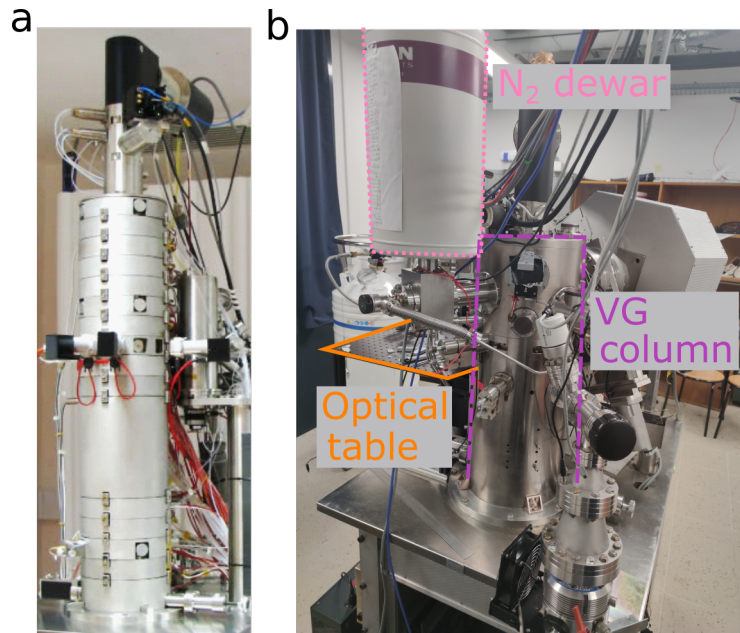


Figure 2.7 – Photos des 2 microscopes STEM avec et sans correcteur d'aberration, respectivement. (a) Nion UltraSTEM 200. (b) VGHB501.

### Monochromateur

Le monochromateur est un dispositif qui permet de sélectionner une bande étroite d'énergies dans le faisceau d'électrons incident. Il est utilisé pour réduire au minimum la largeur spectrale du faisceau d'électrons incident. Un champ magnétique au sein du monochromateur est utilisé pour disperser le faisceau d'électrons primaires en fonction de leur énergie. Cela engendre une répartition spatiale des électrons dépendant de leur énergie au sein du faisceau. En employant une fente (slit), il est possible de cibler une bande étroite d'énergies spécifiques, contribuant ainsi à l'amélioration de la résolution spectrale.

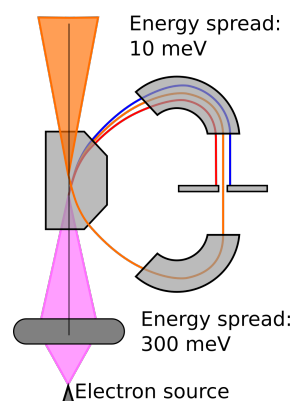


Figure 2.8 – Schéma illustrant le processus de monochromatisation du faisceau d'électrons, survenant entre le canon à électrons et les lentilles de condensation.

## Correcteur d'aberrations sphériques

Les aberrations sont classifiées en ordres correspondant à l'expression du développement de la variation de phase  $\chi(\theta)$ . Leur ordre peut être déterminé dans l'expression de la variation de phase  $\chi(\theta)$  [69] :

$$\chi(\theta) = \frac{\theta^2}{2} \frac{\Delta f}{E_0} + \frac{\theta^2}{2} \frac{\Delta E}{E_0} C_c + \frac{\theta^4}{4} C_s + o(\theta^6) \quad (2.2)$$

où  $\theta$  représente l'angle entre l'axe optique et les électrons se propageant,  $\Delta f$  désigne le défaut de focalisation,  $C_s$  représente l'aberration sphérique,  $\Delta E$  est la dispersion d'énergie de la source,  $E_0$  est l'énergie du faisceau d'électrons, et  $C_c$  est l'aberration chromatique. La réduction de  $\theta$  entraîne une diminution de la fonction d'aberration.  $\Delta f$  et  $C_s$  peuvent être compensés par un correcteur d'aberration. Les correcteurs d'aberrations sont constitués de multipôles exploitant un champ magnétique pour induire une force de Lorentz agissant dans des directions perpendiculaires à l'axe du faisceau. L'objectif de cette force est de délibérément déformer le faisceau d'électrons, contribuant ainsi à la réduction des aberrations et, par conséquent, à minimiser la taille de la sonde focalisée.

## 2.5 Spectroscopies

### 2.5.1 EELS

L'EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons) permet une analyse des propriétés énergétiques d'un matériau. En fonction de l'énergie absorbée, elle permet une étude des caractéristiques optiques et électroniques du matériau pour les faibles pertes énergétiques (low-loss) inférieures à 50 eV, ainsi qu'une analyse chimique du matériau pour les fortes pertes énergétiques (core-loss) supérieures à 50 eV. La description théorique du type d'interactions qui a lieu pour ces 2 gammes de pertes énergétiques est détaillé dans la section 2.5.1.2. L'EELS offre une résolution spatiale considérablement meilleure que celle obtenue par une étude par absorption optique. De plus, contrairement à l'absorption optique qui nécessite des acquisitions avec différentes énergies de la source d'excitation pour élaborer un spectre, l'EELS élimine cette contrainte, améliorant ainsi l'efficacité de la collecte de données.

#### 2.5.1.1 Démarche expérimentale

Le détecteur de diffraction et le détecteur bright field sont déplacés hors de l'axe de propagation des électrons pour permettre à ces derniers d'atteindre les dispositifs nécessaires à l'étude EELS. Le système d'analyse d'énergie des électrons est équipé d'une ouverture d'entrée de collecte, dimensionnée entre

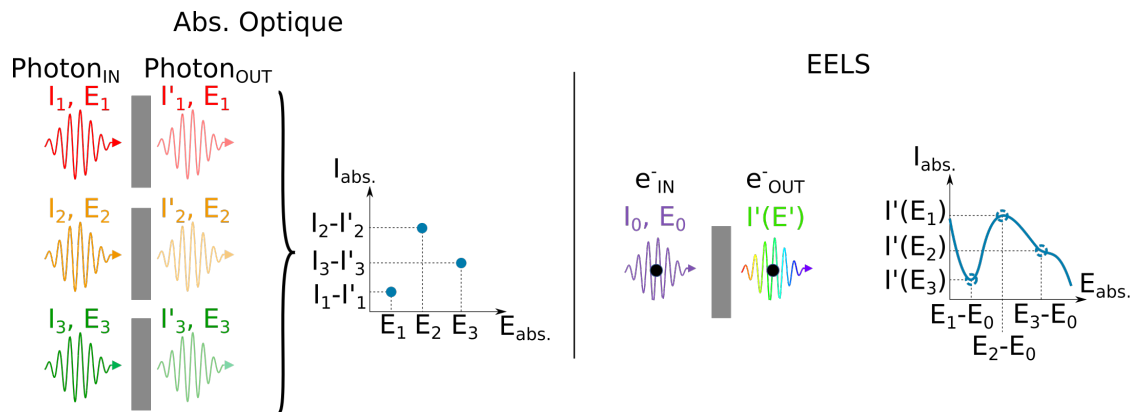


Figure 2.9 – Comparaison des méthodes d’analyse d’absorption énergétique : absorption optique vs EELS.

1 et 2 mm, afin de restreindre l’angle solide maximal du faisceau d’électrons entrant dans le système EELS. Lorsque le faisceau d’électrons pénètre dans le prisme magnétique du spectromètre EELS, il subit une dispersion en énergie grâce à l’application d’un champ magnétique perpendiculaire à son plan de propagation. Les électrons, de différentes énergies, sont spatialement séparés par la force de Lorentz. Les électrons de plus haute énergie présentent des rayons de Larmor plus importants, définis comme la trajectoire en spirale qu’une particule chargée suit sous l’influence d’un champ magnétique.

### 2.5.1.2 Pertes faibles en EELS (low loss)

Les électrons du faisceau interagissent avec la nanoparticule, entraînant une perte d’énergie lorsque le faisceau se rapproche de la particule. Cette énergie perdue est ensuite transférée à la nanoparticule. L’accent de notre intérêt se porte exclusivement sur les interactions entre les électrons et l’échantillon, mettant en lumière le champ électromagnétique résultant de ces interactions. Il convient de souligner que le champ du faisceau interagissant avec l’échantillon est qualifié de champ évanescent.

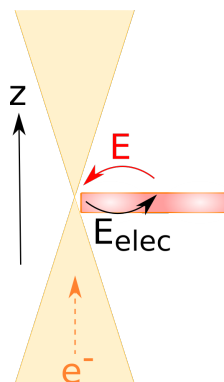


Figure 2.10 – Schéma illustrant le processus de perte d’énergie des électrons (EELS) lors de leur interaction avec l’échantillon, médiée par le champ évanescent généré par leur interaction.

Cette interaction, illustrée dans la Figure 2.10 est l'interaction d'un faisceau d'électrons près d'une particule, est caractérisée par la force de Lorentz, où la perte d'énergie ( $\Delta E$ ) est déterminée par l'intégrale de cette force le long de la trajectoire de l'électron ( $\vec{r}_e$ ). La force de Lorentz ( $\vec{F}_L$ ) est définie comme  $-e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ , avec une approximation  $-e\vec{E}$  pour une vitesse constante ( $\vec{v}_t$ ).

$$\Delta E \approx -\frac{e}{2\pi} \int dt \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{v} \cdot \vec{E}(\vec{r}_e, \omega) e^{-i\omega t}, \quad (2.3)$$

$$\Delta E = \frac{e}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \int dt \operatorname{Re}\{\vec{v} \cdot \vec{E}(\vec{r}_e, \omega) e^{-i\omega t}\}. \quad (2.4)$$

La perte d'énergie ( $\Delta E$ ) est également exprimée comme proportionnelle à la probabilité de perte ( $\Gamma$ ) [70],

$$\Delta E = \int_0^{\infty} d\omega \hbar \omega \Gamma(\omega), \quad (2.5)$$

avec

$$\Gamma(\omega) = \frac{e}{\pi \hbar \omega} \int dz \operatorname{Re}\{E_z(\vec{r}_e, z, \omega) e^{-i\omega z/v}\}. \quad (2.6)$$

Dans le contexte d'un milieu homogène doté d'une fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , la fonction de perte [70] peut être décrite par l'équation suivante :

$$\Gamma_{\text{bulk}}(\omega) = \frac{e^2 r_e}{\pi \hbar v^2} \operatorname{Im} \left\{ \left( \frac{v^2}{c^2} - \frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) \ln \left( \frac{q_c^2 - k^2 \epsilon(\omega)}{(\omega/v)^2 - k^2 \epsilon(\omega)} \right) \right\} \quad (2.7)$$

Ici,  $k$  représente le vecteur d'onde de l'électron,  $L$  la longueur de la trajectoire à travers le matériau,  $c$  la vitesse de la lumière, et  $q_c$  un transfert de moment de coupure au-delà duquel les événements de diffusion sont négligés (expérimentalement défini par l'angle maximal de diffusion capturé par le spectromètre d'électrons). Dans la limite statique,  $\Gamma_{\text{bulk}}$  est proportionnelle à  $\operatorname{Im}\{-\frac{1}{\epsilon(\omega)}\}$ .

La Figure 2.11 présente un spectre EELS obtenu à partir d'un nanofil de GaN/AlN. Ce spectre permet l'identification des diverses pertes d'énergie résultant des absorptions énergétiques de l'échantillon, mettant en évidence des excitations spécifiques telles que les transitions interbandes et les plasmons. Les transitions interbandes sont associées aux transitions des paires électron-trou, qui dépendent de la structure de bande du matériau. La structure de bande du matériau étudié est présentée dans la section 3.2.1.

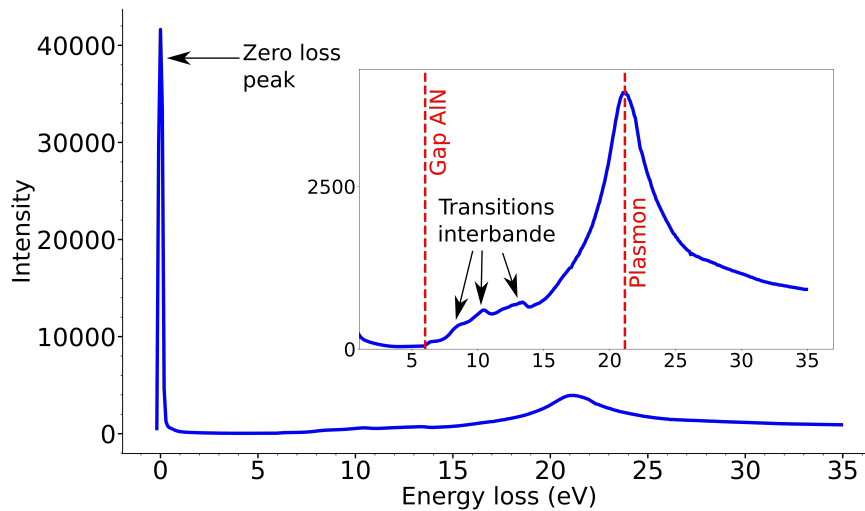


Figure 2.11 – Spectre EELS de la région de faible perte d'énergie d'un nanofil GaN/AlN acquis à 150 K, mettant en évidence le pic élastique correspondant aux électrons sans perte d'énergie (zéro loss peak), ainsi que les absorptions énergétiques associées aux excitations de faible énergie, telles que les transitions interbandes et les plasmons.

### 2.5.1.3 Pertes de coeur en EELS (core loss)

L'EELS core loss se focalise sur les pertes d'énergie importantes subies par les électrons lors de leurs interactions avec les électrons de cœur des atomes constituant l'échantillon. L'ELNES (structure de perte d'énergie des électrons près du bord) se concentre, quant à elle, sur la fine structure des pics dans la région des pertes d'énergie associées aux transitions électroniques de cœur. Chaque atome possède une énergie de transition de cœur propre. Ainsi, grâce à l'ELNES, il devient possible d'identifier la composition chimique des matériaux à l'échelle atomique. À titre d'exemple, la Figure 2.12 présente un spectre EELS dans la région Core loss. On peut discerner la présence de nitrure de bore à travers les transitions caractéristiques associées à la transition K du bord de bande de l'azote et du bore.

## 2.5.2 Cathodoluminescence

La cathodoluminescence intégrée dans un STEM offre une résolution spatiale remarquable, surpassant d'autres techniques telles que la photoluminescence, grâce à la taille de la sonde excitante inégalée. Cette méthode permet une analyse approfondie des propriétés optiques du matériau par le biais d'une étude spectroscopique de son émission. Cependant, contrairement à la photoluminescence, déduire le type d'excitation conduisant à l'émission d'un photon présente des défis. En effet, dans le cas d'une source d'électrons, le système peut absorber une gamme variée d'énergies provenant de cette source, rendant difficile la déduction du type de transition excitante à l'origine de l'émission d'un photon, comme illustré dans la Figure 2.13.

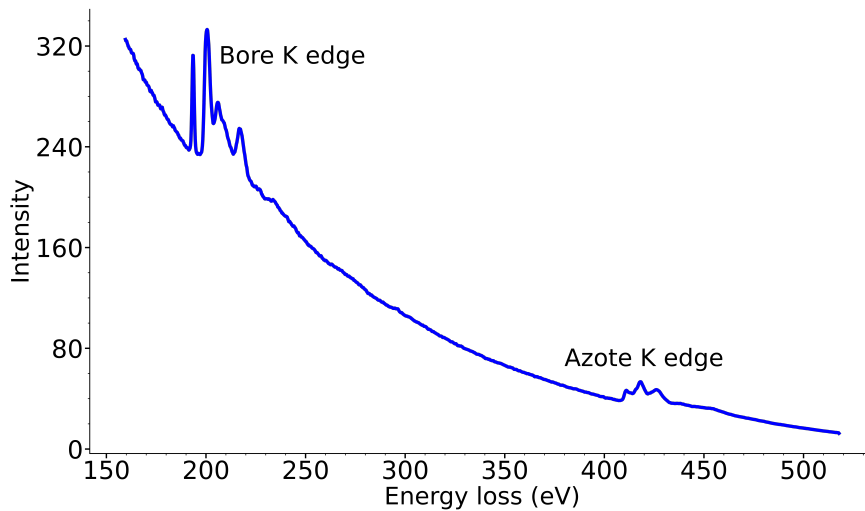


Figure 2.12 – Spectre EELS d'un échantillon hBN/MoSe<sub>2</sub>, acquis à 150 K, révélant de manière distinctive les pics de perte d'énergie en bord de bande de la transition K de l'azote et du bore.

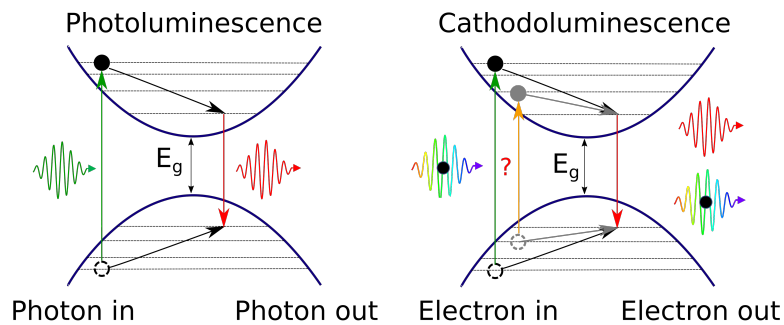


Figure 2.13 – Schématisation simplifiée du concept expérimental des processus d'excitation conduisant à l'émission par photoluminescence (gauche) et par cathodoluminescence (droite).

La Figure 2.14 présente un exemple de spectre de cathodoluminescence, tandis que la Figure 2.15 montre une cartographie d'intensité filtrée entre 280 et 340 nm en longueur d'onde. Ces deux données ont été acquises simultanément sur un nanofil comportant plusieurs puits quantiques. Dans la section 4.6.1, nous présenterons une technique de coïncidence temporelle qui permettra de surmonter cet inconvénient en permettant la déduction de l'énergie absorbée par le système pour chaque émission de photon. Cette approche novatrice ouvre la voie à une compréhension plus approfondie des processus d'excitation et d'émission dans le cadre de la cathodoluminescence, renforçant ainsi la précision des informations optiques obtenues à l'échelle nanométrique.

### Démarche expérimentale

Pour étudier l'émission dans un microscope électronique à balayage (STEM) via un système combiné, nous avons mis en œuvre un miroir parabolique visant à dévier les photons dans un plan perpendiculaire

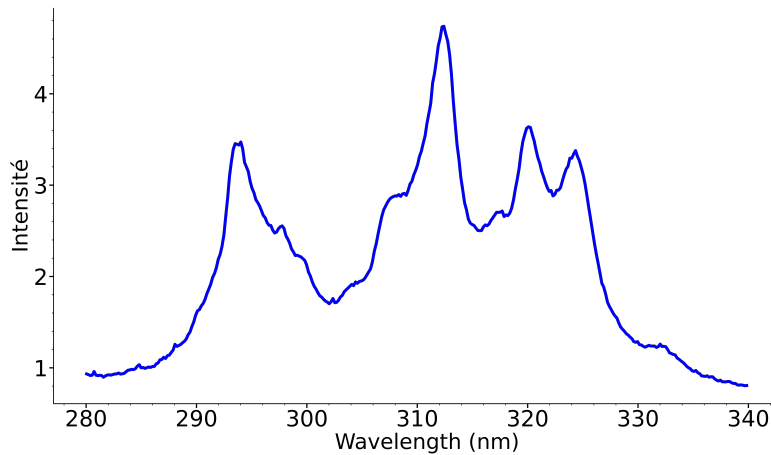


Figure 2.14 – Spectre de cathodoluminescence de différents puits quantiques dans un nanofil de AlN/GaN, acquis à 150 K.

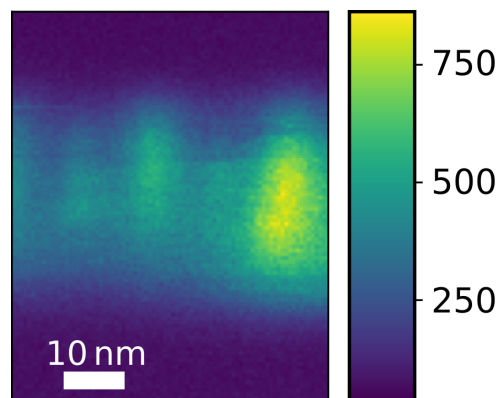


Figure 2.15 – Cartographie d'intensité intégrée entre 280 et 340 nm de différents puits quantiques dans un nanofil d'AlN/GaN.

à l'axe de propagation des électrons. Le dispositif de cathodoluminescence utilisé sur les microscopes VGHB501 et ChromaTEM est le système Mönch d'Attolight, précédemment conçu et breveté par Mathieu Kociak et Luiz Zagonel [67]. Les miroirs paraboliques, avec des dimensions de 3 mm pour le modèle du VGHB501 et de 2 mm pour celui du Chromatem, sont munis d'ouvertures circulaires respectifs de 0,5 mm et 0,6 mm. Ces ouvertures circulaires permettent le passage du faisceau d'électrons. Une fenêtre, isolant le vide, est intégrée dans la paroi du microscope pour permettre le transit des photons entre l'intérieur et l'extérieur. À cet effet, une fibre optique, guidant les photons vers un spectromètre optique, est disposée derrière la fenêtre pour une collecte précise des photons émis. Le spectromètre optique est équipé de trois réseaux de diffraction interchangeables, permettant une spectroscopie des photons émis sur l'ensemble du spectre visible jusqu'à l'UV proche (200 nm). Le système spectroscopique combiné, que nous avons principalement employé pour la détection des photons émis, offre également la possibilité d'injecter de la lumière directement dans l'échantillon, une fonctionnalité particulièrement

pertinente pour des techniques telles que la pompe-sonde [71]. La Figure 2.16 illustre le schéma expérimental du système spectroscopique combiné intégré au microscope STEM, dédié à l'étude de la cathodoluminescence.

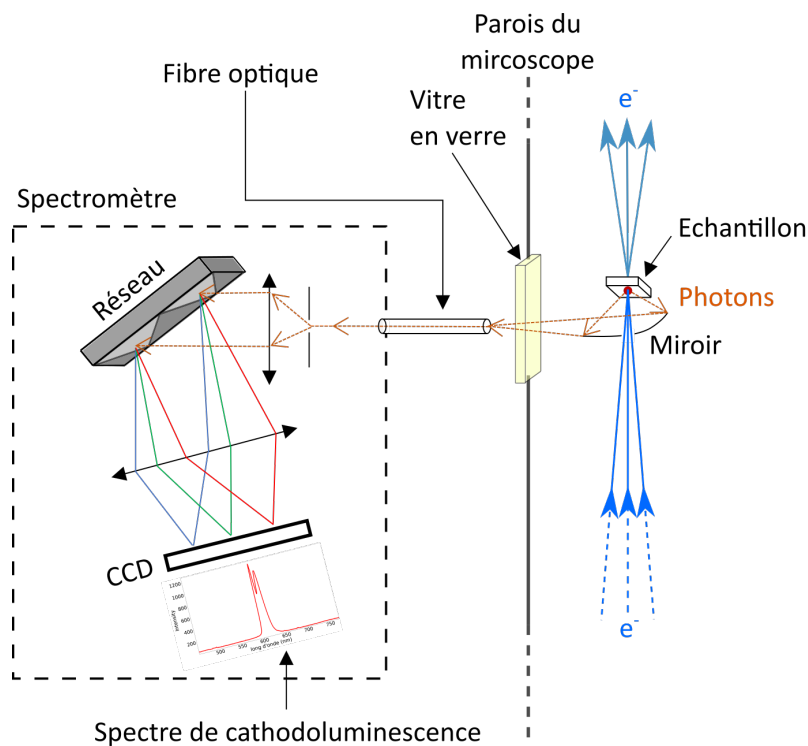


Figure 2.16 – Schéma expérimental du système spectroscopique combiné de cathodoluminescence intégré dans un microscope à transmission STEM. Ce dispositif combine les capacités de la cathodoluminescence avec la haute résolution spatiale du microscope STEM, permettant une caractérisation détaillée des propriétés optiques des échantillons nanoscopiques.

Pour optimiser le taux de collecte, nous optons pour un assemblage d'une dizaine de fibres optiques plutôt qu'une seule de grand diamètre. Pour accroître la collecte de photons, nous disposons circulairement les fibres afin de les regrouper sur une surface englobant tous les photons atteignant cette zone. À l'autre extrémité de l'ensemble de fibres, là où les photons émergent, les fibres sont alignées dans une direction non dispersive du réseau afin de maximiser la résolution spectrale sans diminuer l'intensité. La Figure 2.17 schématise l'assemblage et l'agencement de ces fibres.

## 2.6 Traitement de données d'acquisition 3D (EELS et CL)

L'analyse de données en trois dimensions, telle que l'intensité en fonction de l'énergie dans l'espace surfacique, offre une représentation visuelle exhaustive, permettant une compréhension approfondie des relations complexes entre variables. Ce regroupement de données spectrales spatialement résolues



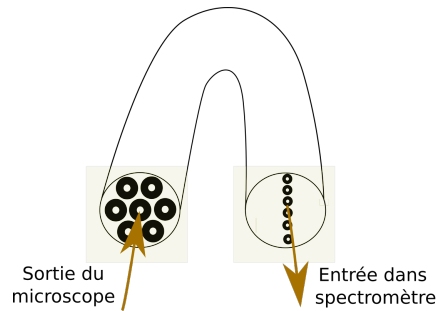


Figure 2.17 – Schéma de l'ensemble de fibres disposées au sein d'un disque à la sortie du microscope et alignées à l'entrée du spectromètre. Les fibres de faible diamètre sont regroupées circulairement pour maximiser la collecte de photons, formant ainsi un assemblage d'une dizaine de fibres optiques. À l'autre extrémité de cet ensemble de fibres, où les photons émergent, les fibres sont soigneusement alignées dans une direction non dispersive du réseau.

est communément appelé "Spectre Image", formant ce que l'on qualifie de "data-cube" en raison de ses données tridimensionnelles interdépendantes. Toutefois, l'analyse de données tridimensionnelles peut être complexe à visualiser. Dans notre étude des spectres d'absorption et d'émission spatialement résolus, nous avons d'abord utilisé le logiciel de contrôle des acquisitions, "Nionswift", pour visualiser les données. La Figure 2.18 est une illustration schématique des données tridimensionnelles étudiées.

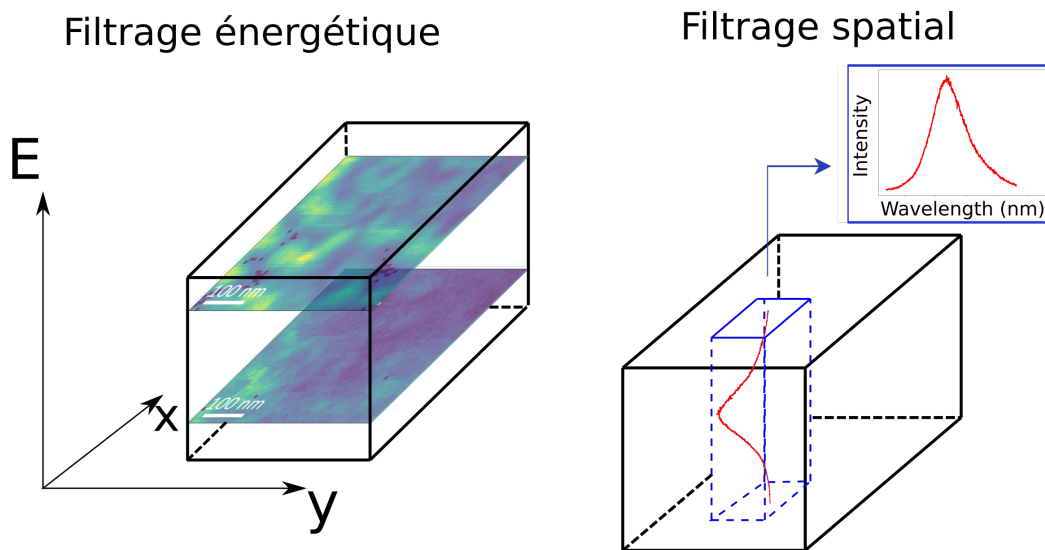


Figure 2.18 – Illustration schématique de la visualisation tridimensionnelle des données (image spectrale). La représentation visuelle des données peut être réalisée par filtrage énergétique (à gauche) ou par filtrage spatial (à droite).

Ce logiciel (Nionswift), semblable à Gatan Digital Micrograph, offre des fonctionnalités avancées de visualisation et d'analyse interactive des données spectrales. Il inclut des outils de traitement, permettant, par exemple, la correction des échelles énergétiques et l'élimination de composantes non souhaitées telles que le fond d'une courbe ou des queues gaussiennes indésirables. Cependant, nous avons

privilegié la visualisation et l'analyse des données à l'aide d'un code Python en raison de sa personnalisation minutieuse et de sa capacité à s'ajuster aux caractéristiques spécifiques des données. Cette approche a facilité l'automatisation du traitement des données, en particulier la suppression de composantes non nécessaires, une étape cruciale étant donné la taille considérable des données. Hyperspy, une bibliothèque Python spécialisée dans l'analyse de données hyperspectrales [72], a joué un rôle essentiel grâce à son interface utilisateur interactive (GUI), simplifiant l'exploration des données et facilitant le traitement automatisé des données hyperspectrales avec une relative facilité.

## 2.7 Préparation d'hétérostructure

Dans le cadre de ma thèse, nous avons initialement porté notre attention sur des hétérostructures de matériaux 2D. Cette section vise à détailler la préparation des échantillons de van der Waals qui a précédé leur étude spectroscopique. Les échantillons préparés sont des hétérostructures de  $WS_2$ , de  $MoSe_2$  et de  $MoS_2$  encapsulées dans des couches de hBN à partir de leur homologue massif respectif. Nous détaillerons chaque étape de préparation qui a permis leur examen dans un microscope électronique en transmission (STEM). La procédure de préparation se divise en trois étapes majeures : l'exfoliation des TMDs et du hBN, le transfert des différents matériaux pour former l'hétérostructure, et enfin le transfert sur grille. Toutes ces étapes de préparation ont été réalisées dans la salle blanche associée au Laboratoire de Physique des Solides (LPS).

### 2.7.1 Du matériau lamellaire à la monocouche

#### Exfoliation du TMD

Les monocouches de TMD sont généralement produites par la méthode d'exfoliation au ruban adhésif, similaire à celle utilisée pour le graphène [73]. Cependant, cette méthode présente un inconvénient majeur : en raison de l'interaction peu significative des TMD avec le substrat  $SiO_2$ , il est peu probable d'obtenir le clivage du cristal de manière à ce que  $(N - 1)$  couches restent fixées au ruban adhésif. Cela se traduit par un contrôle insuffisant sur la taille des monocouches (inférieure à  $5 \mu m$ ) et une uniformité limitée sur la surface. Une alternative à cette méthode d'exfoliation a été mise en œuvre pour améliorer le rendement de fabrication. Nous avons adopté une technique d'exfoliation utilisant des films d'or évaporés [74] afin d'exfolier des monocouches de TMD. L'or favorise une forte adhérence entre la couche de TMD et lui-même, grâce à une liaison semi-covalente entre les atomes de soufre et d'or [75]. Les TMDs massifs sont initialement exfoliés à six reprises à l'aide d'un ruban adhésif afin d'obtenir leur homologue lamellaire. Ensuite, le TMD lamellaire est déposé sur un substrat en silicium, et la suite de

la procédure est détaillée dans la Figure 2.19. Tous les substrats sont préalablement nettoyés dans un bain ultrasonore en acétone puis en isopropanol.

Une nouvelle exfoliation du TMD est réalisée à l'aide d'un ruban adhésif double face, déposé sur une plaque métallique. La plaque métallique et le ruban adhésif double face contenant le TMD sont ensuite placés dans l'évaporateur thermique (Figure 2.19b). Après l'évaporation des couches d'or (5 nm) sur le TMD, une seconde exfoliation du TMD est effectuée à l'aide d'un ruban thermiquement évaporable (Figure 2.19c). Ce ruban thermique est essentiel pour la suite de la procédure. En raison de la faiblesse des liaisons intercouches au sein du TMD, par comparaison avec les liaisons entre le TMD et l'or, l'exfoliation se manifeste à partir de la deuxième couche de TMD en raison de la nature des liaisons de van der Waals. Le ruban thermique portant les couches d'or ainsi que le TMD monocouche est déposé sur un second substrat en silicium (Figure 2.19d). Ensuite, le substrat est chauffé à 150°C pour évaporer le ruban thermique. Ensuite, la couche d'or est dissoute à l'aide d'une solution chimique composée d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, permettant ainsi d'obtenir une monocouche de TMD sur le substrat (Figure 2.19e-f). L'identification des monocouches de TMD s'effectue ensuite à l'aide d'un microscope optique. Étant donné que toutes les lamelles issues de l'exfoliation du TMD ne sont pas nécessairement monocouches, il est impératif de vérifier, par une analyse du contraste optique au microscope, que les lamelles de dimensions exploitables sont effectivement des monocouches.

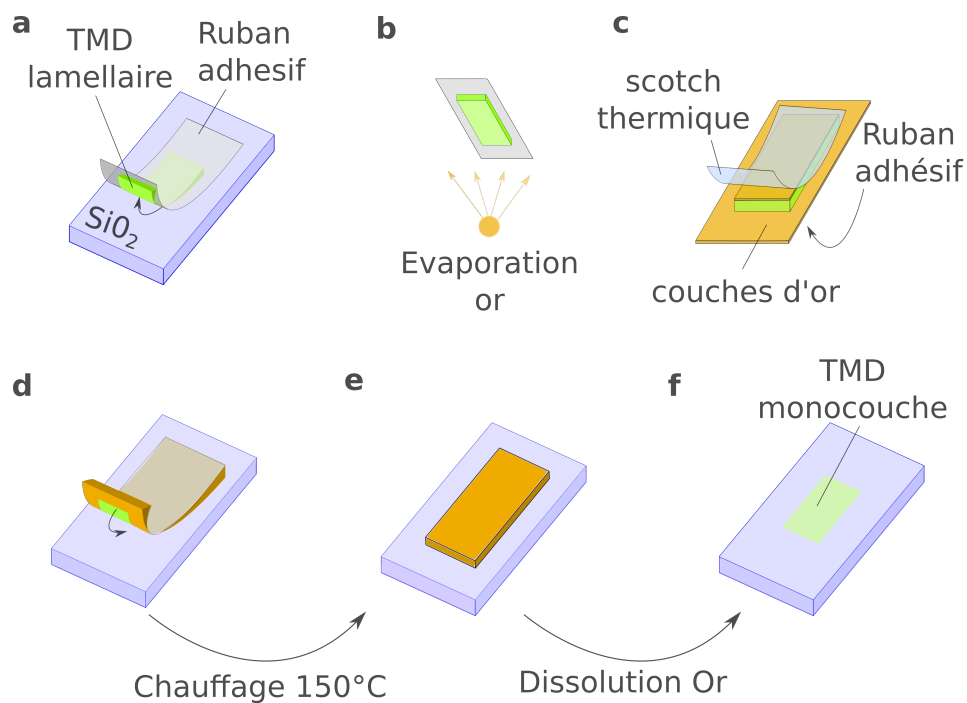


Figure 2.19 - Exfoliation d'un TMD à l'aide d'une couche d'or déposée au-dessus.

## **Exfoliation hBN**

Le hBN, essentiel à notre étude (section 3.1.3), est exfolié à l'aide d'un ruban adhésif bleu. Les lamelles obtenues sont fournies par Takashi Taniguchi. Les substrats portant le hBN exfolié sont ensuite chauffés dans un four à 550°C. Ce processus thermique permet d'éliminer les éventuelles impuretés présentes à la surface du hBN exfolié, garantissant ainsi une meilleure pureté du matériau. De plus, le traitement thermique contribue à réduire les éventuels défauts structuraux qui pourraient s'être formés lors de l'exfoliation du matériau. De manière similaire aux TMD, le nombre de couches des lamelles de hBN est ensuite déterminé par l'analyse de leur contraste au microscope optique.

### **2.7.2 Transfert de couche par le biais d'une couche de polymère polycarbonate**

La préparation d'une couche de polymère viscoélastique revêt une importance particulière dans le contexte du transfert de couches, une étape critique dans la manipulation des monocouches de TMD. La nature viscoélastique du polymère confère un contrôle précis de l'adhérence entre le substrat et la couche à transférer, une caractéristique cruciale pour assurer un transfert réussi. Sa souplesse permet un décollement délicat des couches de TMD de leur substrat d'origine, contribuant ainsi à prévenir toute rupture ou dégradation des monocouches durant le transfert. Grâce à sa flexibilité, le polymère s'ajuste aux contours de la monocouche, préservant ainsi son intégrité structurelle et réduisant les risques de dommages ou de déformations indésirables.

Une couche de polycarbonate (PC) déposée sur un cube de polydiméthylsiloxane (PDMS) est employée pour faciliter le transfert des différentes couches. Ce choix résulte d'un compromis astucieux entre la flexibilité du PDMS et l'adhérence du PC, visant à optimiser le transfert des couches sans risque de dégradation.

Une configuration élaborée par le groupe MESO au LPS a été mise en place pour faciliter le processus de transfert des matériaux bidimensionnels. Cette configuration intègre un microscope optique doté d'une platine d'échantillon, ainsi qu'une étape de chauffage supplémentaire munie de micromanipulateurs en 3D. En pratique, les lames en verre comportant les couches viscoélastiques sont disposées de manière inversée sur la platine d'échantillon du microscope, tandis que le substrat portant le matériau bidimensionnel est positionné sur l'étape de chauffage. La Figure 2.20 détaille les différentes étapes du transfert.

L'assemblage de l'hétérostructure se réalise directement sur la couche de PC. Pour établir une liaison entre la couche de PC et la lamelle, une pression minutieuse est appliquée entre les deux. Le chauffage du substrat, contenant les lamelles à transférer, provoque une dilatation, homogénéisant ainsi le contact

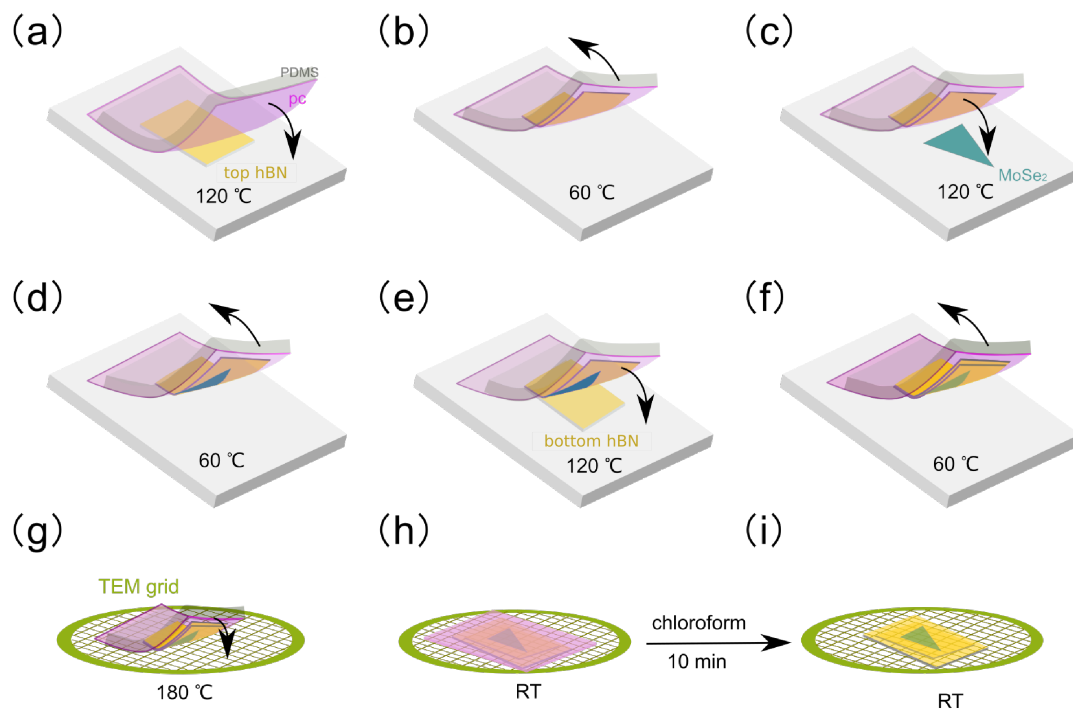


Figure 2.20 – Schéma du processus de préparation d'une hétérostructure sur une grille TEM. (a-f) Étapes de la préparation initiale de l'hétérostructure. (g-i) Processus de transfert sur la grille TEM. Reproduit de [3].

entre la couche de PC et la lamelle. Lors du refroidissement, la contraction de la couche de PC entraîne un retrait de la lamelle.

La dernière étape, la plus délicate, consiste à transférer la couche de PC contenant l'hétérostructure sur la grille. De manière similaire, la grille est chauffée à une température plus élevée, induisant une dilatation de la couche de PC et facilitant son transfert suite à une rupture des liaisons au sein de la couche de PC. Ensuite, la couche de PC est dissoute à l'aide d'une solution de chloroforme dans laquelle la grille est immergée.

### 2.7.3 Préparation de nanofil GaN/AlN

La préparation des nanofils d'AlN/GaN a quant à elle été préparé par épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) par Elçin Akar et Eva Monroy au CEA-Leti de Grenoble [76–78]. La technique MBE est employée pour déposer le nitrure d'aluminium (AlN) sur le substrat, formant ainsi les nanofils. Cette croissance est suivie de l'ajout de couches de nitrure de gallium (GaN) à travers des intervalles spécifiques, créant ainsi des puits quantiques dans les nanofils.

## Chapitre 3

# Propriétés physique des matériaux électroluminescents : III-N et TMD

### 3.1 Les TMDs monocouches

#### 3.1.1 Introduction - structure cristallographique et structure de bande

La disposition cristalline des bicouches de TMD est présentée dans les Figures 3.1a et b. Elle adopte une structure trigonale où les atomes de métal (M) et de chalcogène (X) se disposent de manière alternée, formant une configuration hexagonale dans la direction [001].

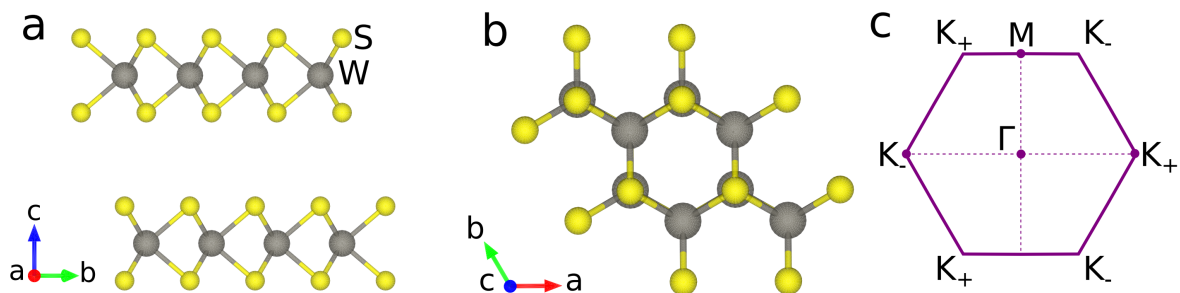


Figure 3.1 – Représentations : (a) Vue latérale d'une bicouche le long de l'axe  $a$ , mettant en évidence la rupture de symétrie. (b) Vue supérieure d'une bicouche le long de l'axe  $c$ . (c) Première zone de Brillouin, indiquant les points caractéristiques K ( $K^+$  et  $K^-$  pour les deux vallées non équivalentes),  $\Gamma$  et M [4].

Les paramètres de maille varient en fonction du dichalcogénure de métal de transition utilisé, comme illustré dans le tableau 3 en dessous 3.1.

Comme mentionné brièvement dans l'introduction 1.1.2, les TMDs subissent des changements significatifs dans leur structure de bandes lorsqu'ils passent de la forme massive à la monocouche. Spécifi-

Table 3.1 – Récapitulatif des paramètres de réseau des TMD ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  et  $\text{WS}_2$ ) calculé par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) issu de [18].

	$\text{MoSe}_2$	$\text{MoS}_2$	$\text{WSe}_2$	$\text{WS}_2$
Lattice parameter $a$ (Å)	3.327	3.190	3.327	3.191
Lattice parameter $c$ (Å)	15.451	14.879	15.069	14.202

quement, la bande interdite devient directe au point K de la première zone de Brillouin pour les monocouches de TMD, induisant ainsi l'apparition d'une intense luminescence [24]. La modification calculée de la bande interdite pour une monocouche, une bicouche et les TMDs massifs (en particulier le  $\text{MoS}_2$ ) est représentée dans la Figure 3.2.

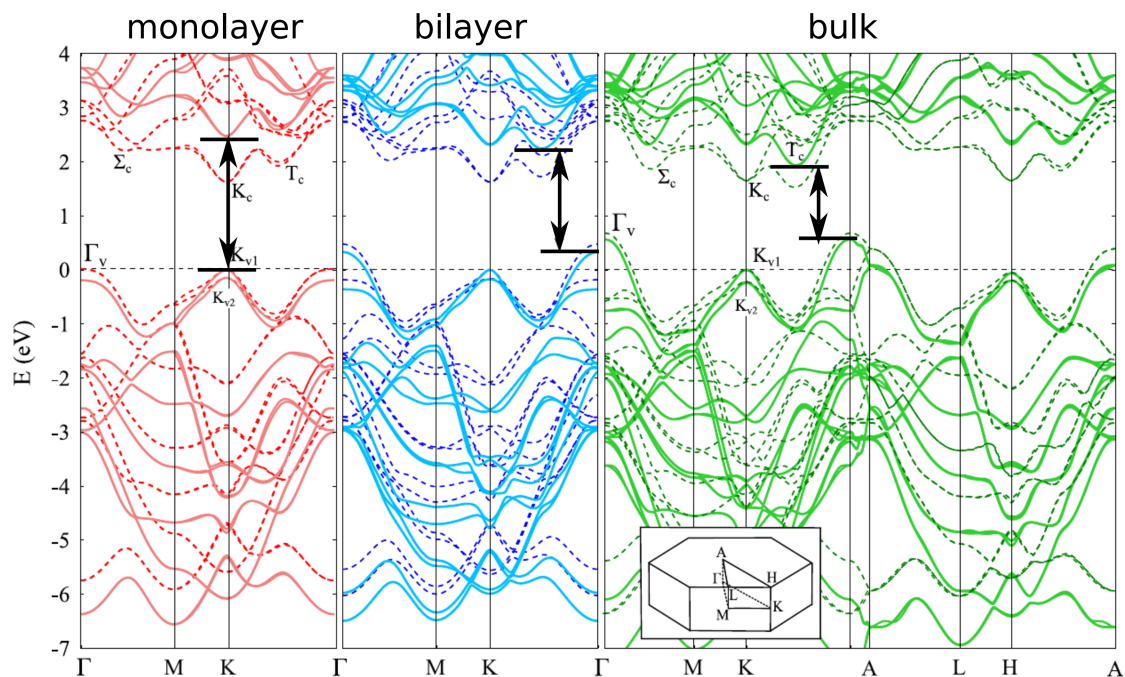


Figure 3.2 – DFT LDA (lignes en pointillés) et  $G_0W_0$  (lignes continues) des calculs de la structure de bande de la monocouche (rouge), la bicouche (bleue) et le volume (vert) du  $\text{MoS}_2$ . De la structure massive à son homologue monocouche, le maximum de la bande de valence au point  $\Gamma$  diminue et le minimum de la bande de conduction, entre  $\Gamma$  et K, croît, conduisant à une bande interdite directe au point K [5].

La structure de bandes a été calculée avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), par LDA (approximation de la densité locale) qui est une méthode courante. Elle estime l'énergie totale d'un système électronique en fonction de la densité électronique locale à chaque point spatial. Les calculs ont été améliorés par l'approximation  $G_0W_0$  (ligne continues) qui est une méthode de calcul ab initio qui améliore les prédictions de la DFT, spécifiquement pour les propriétés des états excités des matériaux. L'approximation  $G_0W_0$  permettrait une prédiction plus précise.

La luminescence du matériau monocouche dépend donc principalement d'une transition au sein de bandes K. Cette transition peut varier d'un TMD à l'autre et en fonction de la température. Le tableau

3.2 répertorie l'énergie d'absorption optique de l'exciton  $X_A$  en fonction du matériau utilisé et de la température. Lors de la présentation des résultats, nous verrons que d'autres transitions à des énergies plus élevées sont également possible au sein de la structure de bandes. Il est important de noter que l'énergie de l'exciton  $X_A$  se situe en dessous de l'énergie de la bande interdite. Cette situation découle de l'existence d'une énergie de liaison entre l'électron et le trou, due à l'interaction de la force coulombienne, ce qui entraîne une réduction de leur énergie de recombinaison.

Table 3.2 – Absorption du pic  $X_A$  (en eV) en fonction de la température pour les monocouches de TMDS. Les valeurs initialement rapportées en longueurs d'onde ont été converties en énergie. Les températures fournies sont des estimations approximatives (à  $\pm 30$  K) des valeurs rapportées [19].

	10K	150K	300K
MoS <sub>2</sub>	1.965	1.940	1.880
MoSe <sub>2</sub>	1.630	1.610	1.565
WS <sub>2</sub>	2.035	2.015	1.970
WSe <sub>2</sub>	1.720	1.700	1.650

### 3.1.2 Couplage spin-orbite et effets excitoniques

La présence d'atomes lourds de métaux de transition entraîne une contribution significative des orbitales d à leur structure de bandes. Cette influence se manifeste particulièrement au niveau des points K, où les bandes électroniques sont principalement formées par les orbitales d des atomes métalliques. Cette dépendance prononcée engendre un couplage spin-orbite spécifique à ces points, entraînant une séparation d'énergie en fonction du paramètre de spin pour les bandes de conduction et de valence [79, 80]. De plus, les règles de sélection optique exigent la conservation du moment de spin pour que la recombinaison entre les bandes de conduction et de valence au point K soit envisageable. Cette exigence ajoute un degré de liberté supplémentaire dans l'émission de photons. La valeur du spin de la paire électron-trou dans ces bandes peut déterminer l'énergie d'émission des photons. La largeur de la bande de valence liée au couplage spin-orbite, notée  $\Delta_{SOC}^v$ , est d'environ quelques centaines de meV, comme illustré dans la Figure 3.3b. L'écart énergétique dans la bande de conduction, de quelques meV seulement, est minime par rapport à celui observé dans la bande de valence. Ce différentiel énergétique varie légèrement selon les éléments métalliques Mo et W. Dans MoX<sub>2</sub> (avec X = S ou X = Se),  $\Delta_{SOC}^v$  présente un signe différent de  $\Delta_{SOC}^c$ , tandis que dans WX<sub>2</sub>,  $\Delta_{SOC}^v$  partage le même signe que  $\Delta_{SOC}^c$ . Ce changement de signe influe sur l'énergie des transitions au sein de ces bandes. Les règles de sélection optique exigent la conservation du moment de spin entre l'électron et le trou pour qu'une transition soit possible. La non-centrosymétrie de la structure cristalline (Figure 3.1a) induit des caractéristiques électroniques uniques dans chaque vallée, comme illustré dans la Figure. En effet, les électrons et les



trous situés dans les bandes énergétiques les plus proches du gap au point K adoptent des orientations de spin distinctes de ceux présents au point -K (vallée centrosymétrique par rapport à K dans la zone de Brillouin). La Figure 3.3 met en évidence cette inversion d'orientation du spin d'une vallée à l'autre pour le cas du MoX<sub>2</sub> et du WX<sub>2</sub>.

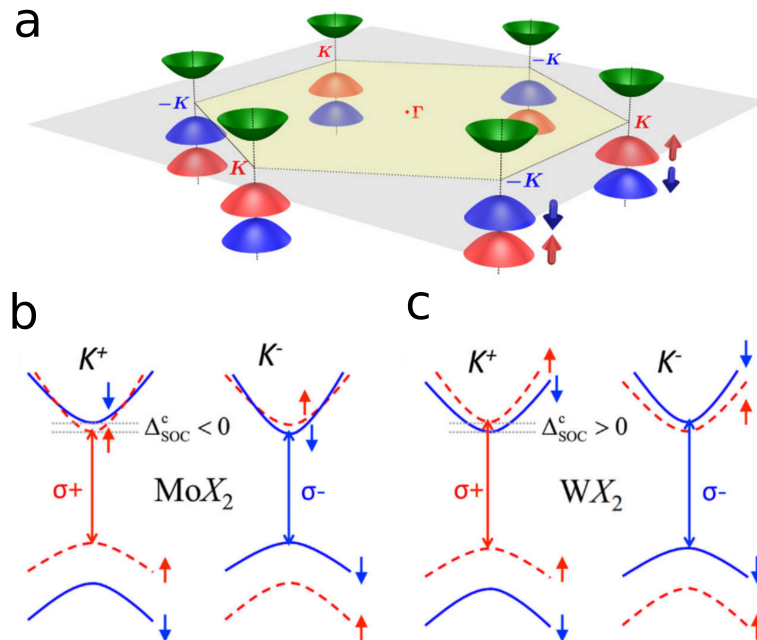


Figure 3.3 – Représentation graphique de l'écart énergétique entre les spins de la bande de conduction et de valence appliqués aux TMDs. (a) Représentation des points K dans les zones de Brillouin. Reproduit de [6]. (b-c) Transitions les plus faibles au sein du MoX<sub>2</sub> et du WX<sub>2</sub>. Reproduit de [7].

Cette inversion de spin ajoute un degré de liberté supplémentaire dans les excitations. Elle permet de réguler la répartition des excitations au sein des vallées en contrôlant simplement la polarisation de l'excitation [81]. Par exemple, dans le contexte d'une excitation optique, des recherches ont montré qu'une excitation polarisée circulairement, avec une énergie correspondant à la transition la plus basse, induit une variation de la population entre les vallées K et -K [82, 83]. Dans notre contexte, au sein d'un microscope électronique, bien que l'étude du contrôle des excitations basées sur le spin soit en cours via la modulation de la polarisation d'excitation, sa concrétisation n'a pas encore été réalisée. Son principe est décrit dans la section des perspectives 7.2.

### 3.1.3 Optimisation des propriétés optoélectroniques des monocouches TMD par l'encapsulation avec du hBN

L'encapsulation de la monocouche revêt un intérêt majeur, visant à amplifier le signal de cathodoluminescence et, par conséquent, à accroître le nombre de désexcitations radiatives des excitons au sein

de la monocouche de TMD [84]. Afin d'optimiser le taux de recombinaison radiative au sein de la monocouche, un matériau avec une probabilité de désexcitation faible par rapport à la monocouche est particulièrement approprié, privilégiant ainsi les désexcitations au sein de la monocouche. Par exemple, les caractéristiques métalliques du graphène [73] en font un matériau inadéquat, car le couplage du TMD avec le graphène induirait des excitations non radiatives. Ainsi, un matériau présentant une bande interdite supérieure à celle du TMD, serait propice à la recombinaison au sein de la monocouche de TMD.

Le hBN, en tant qu'isolant doté d'une bande interdite plus large que celle de la monocouche [85], favorise la migration préférentielle des charges vers cette dernière, facilitant ainsi leur recombinaison radiative. De ce fait, il s'impose comme le choix optimal pour l'encapsulation de la monocouche, étant déjà largement maîtrisé et intégré dans des hétérostructures. Il est important de noter que le taux d'absorption de l'hétérostructure est également lié à son épaisseur [86]. Cependant, une épaisseur excessive pourrait réduire le signal EELS en raison du libre parcours moyen des électrons, nécessitant ainsi un compromis pour atteindre une épaisseur optimale qui maximise le taux d'absorption tout en préservant un signal EELS élevé. Outre l'augmentation du nombre d'excitons dans la monocouche, le hBN présente d'autres avantages. En premier lieu, il contribue à réduire la largeur des pics d'absorption liés aux excitons [87, 88]. Cette variation peut être attribuée à des facteurs homogènes (liés à une diminution de la durée de vie de l'exciton) et hétérogènes (variation du pic autour du centre en raison de l'hétérogénéité de l'environnement). Enfin, l'encapsulation offre une protection à la monocouche, limitant ainsi la réduction de l'efficacité d'émission due à divers facteurs. Elle permet de limiter la contamination de la monocouche, de réduire les déformations liées aux variations de température, d'humidité, et d'autres facteurs, favorisant ainsi une exposition prolongée au faisceau d'électrons sans causer de dommages [3]. Cette approche globale contribue de manière significative à atténuer l'évolution croissante du taux de transitions non radiatives induites par ces dommages.

## **3.2 Le GaN : du bulk au puits quantique**

Cette section vise à détailler les propriétés spécifiques des semiconducteurs de nitrure, tandis que leurs applications et avantages sont exposés dans la section 1.1.2. Nous débuterons en examinant leurs propriétés en volume, notamment leur phase cristalline et leur structure de bande. Nous aborderons ensuite l'une des conséquences majeures découlant de leur structure cristalline : la manifestation de champs de polarisation prononcés au sein des hétérostructures. Notre attention sera particulièrement focalisée sur l'étude des puits quantiques, où nous chercherons à élucider les effets du champ de pola-

risation sur les charges présentes dans ces puits.

### 3.2.1 Introduction - Caractéristiques structurales et optoélectroniques des matériaux III-N wurtzite

#### Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III (III-N) peuvent se cristalliser en phase wurtzite. Notre étude s'est focalisée sur la phase wurtzite, qui représente la structure thermodynamiquement stable. Cette configuration cristalline se caractérise par deux réseaux hexagonaux, donnant ainsi lieu à une structure wurtzite non centrosymétrique. L'un de ces réseaux est composé d'éléments III (Ga, Al, In), tandis que l'autre est formé d'azote (N). Ces réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance  $u$  le long de la direction  $\vec{c}$ , où  $u = \frac{3}{8}c$ . La structure cristalline est présentée dans la Figure 3.4 pour le GaN et l'AlN, tandis que les paramètres de maille spécifiques à la structure wurtzite sont répertoriés dans le tableau 3.3.

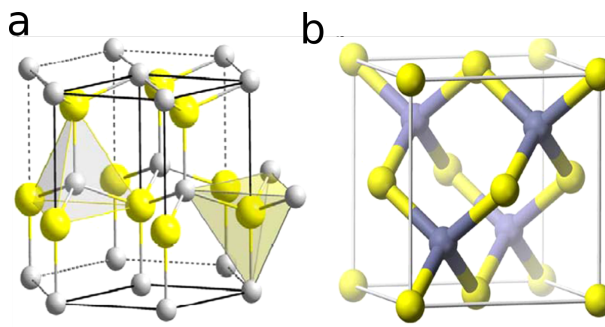


Figure 3.4 – Illustration schématique de la structure wurzite, mettant en évidence les cations et les anions par des sphères de tailles différentes [8].

Matériau	a=b (Å)	c (Å)
GaN [89]	3.1878	5.185
AlN [90]	3.112	4.982
InN [90]	3.538	5.703

Table 3.3 – Dimensions cristallographiques des nitrures à 300 K.

#### Structure de bande

Les matériaux III-N adoptant une structure cristalline wurzite présentent un gap direct, ce qui signifie que le point d'énergie minimale de la bande de conduction et le sommet de la bande de valence coïncident dans l'espace des vecteurs d'onde. Cette particularité implique que lorsqu'un électron effectue la transition entre ces deux bandes, il n'a pas besoin de modifier son vecteur d'onde. Cette caractéristique facilite la recombinaison radiative des paires électron-trou, favorisant ainsi l'émission de photons. Le

gap se localise au centre de la zone de Brillouin ( $\Gamma = 0$ ). La Figure 3.5 illustre la structure de bande du GaN, de l'AlN et de l'InN wurzite, calculée par LDA-Tran. Le Tableau 3.4 récapitule les valeurs de gap pour le GaN, l'AlN et l'InN wurzite.

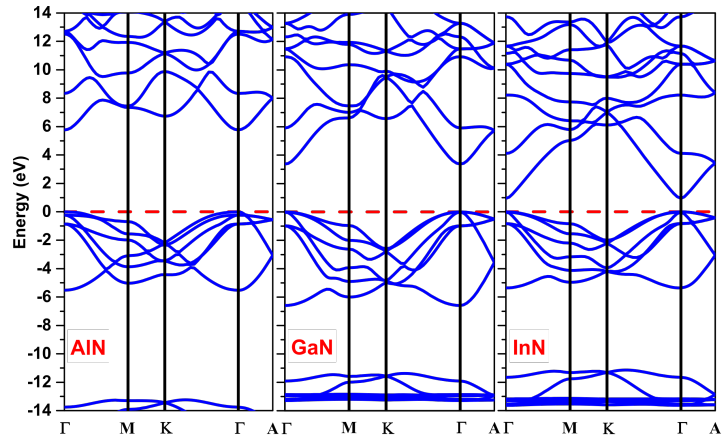


Figure 3.5 – Structures de bandes électroniques des semi-conducteurs à base de nitrure (AlN, GaN et InN) calculées par LDA-Tran Blaha et modifié par Beck-Johnson [9].

	AlN	GaN	InN
$E_{\text{gap}} (T=0)$	6.230	3.507	0.69

Table 3.4 – Valeurs de gap pour AlN, GaN et InN à T=0 [17].

### 3.2.2 Nanofils d'AlN/GaN

Notre recherche se concentre sur les nanofils AlN/GaN. Ces nanofils ont été préparés par Elçin Akar du CEA-Irig de Grenoble 2.7.3. Appréhender l'effet du confinement quantique engendré au sein de ces nanostructures est impératif pour l'avancement de notre étude. Lorsque des matériaux semi-conducteurs différents, tels que l'AlN et le GaN, sont utilisés pour fabriquer ces nanofils, leurs propriétés électroniques distinctes viennent jouer un rôle crucial. Ces matériaux ont des propriétés électroniques différentes en raison de leurs bandes interdites. Lorsque ces deux matériaux sont combinés dans un nanofil, cela crée une interface où les propriétés électroniques varient de manière abrupte entre l'AlN et le GaN. Cette transition soudaine des propriétés électroniques crée ce qu'on appelle une discontinuité de bande. Cette discontinuité de bande entraîne la formation de barrières potentielles aux interfaces entre l'AlN et le GaN. Ces barrières de potentiel agissent comme des obstacles pour les électrons et les trous, les confinant dans la direction de croissance du nanofil. Ainsi, les porteurs de charge se trouvent piégés dans cette direction, ne pouvant pas se déplacer librement à travers ces barrières de potentiel. Ce confinement spatial restreint le mouvement des porteurs de charge dans les nanofils AlN/GaN, ce qui a un impact significatif sur leurs propriétés électroniques et optiques, donnant lieu à des phénomènes de type puits

quantique et influençant leur comportement à l'échelle nanométrique. L'influence de la taille du puits quantique sur les propriétés optoélectroniques est clairement démontrée dans la section 1.2.2, où nous avons calculé les différents états accessibles par les charges à l'intérieur du puits quantique en utilisant l'équation de Schrödinger.

### **3.2.2.1 Polarisation spontanée et piézoélectricité**

#### **Polarisation spontanée**

On observe une polarisation spontanée au sein du GaN, AlN et InN dans la direction [0001] correspond à la direction  $c$  de la Figure 3.4. Cette polarisation est observée uniquement lorsque les III-N ont une structure wurzite. Cette polarisation résulte de l'absence de centrosymétrie au sein de leur structure cristallographique. Cette absence de centrosymétrie résulte de sa structure wurzite et des liaisons Ga-N qui varient selon la direction dans le cristal, créant ainsi des asymétries dans les distances et les forces de liaison entre les atomes. Ces variations de liaison sont causées par la grande différence d'électronégativité entre le Ga et l'azote. L'azote étant beaucoup plus électronégatif, les électrons seront plutôt attirés par l'azote que le Ga. Cette répartition asymétrique des charges modifie la longueur de la liaison Ga-N dans le matériau. Dans la direction  $c$  de la structure cristalline wurzite, la force d'attraction résultant de cette différence d'électronégativité provoque une liaison Ga-N plus courte par rapport aux autres directions. La non-uniformité de la longueur de liaison Ga-N en fonction des directions découle de la géométrie spécifique de la structure cristalline wurzite [8]. En effet, la disposition spécifique des atomes Ga et N crée des interactions atomiques particulières qui conduisent à des forces d'attraction variables dans différentes directions du cristal. Par conséquent chaque tétraèdre est déformé selon l'axe  $c$ . Dans le matériau bulk, cela se traduit par le maintien de la neutralité macroscopique mais avec la première couche de charges non compensée de chaque côté de la surface. Cette propriété est nommée la polarisation spontanée.

#### **Polarisation piézoélectrique**

La polarisation piézoélectrique est le résultat de contraintes mécaniques subies par les matériaux cristallins. Lors de la croissance des matériaux de nitrure, les désaccords de réseau et thermiques entraînent des tensions entre le substrat et les divers composés de nitrure qui forment une hétérostructure. Les contraintes mécaniques induites par les désaccords de maille initient le phénomène de polarisation piézoélectrique. La polarisation spontanée, quant à elle, vient s'ajouter au phénomène de polarisation piézoélectrique. Les distances entre les atomes de N et de Ga, ainsi qu'entre les atomes de N

et d'Al au sein d'une maille cristalline, varient. Ainsi, les extrémités dans la direction de croissance du nanofil génèrent des potentiels de polarité opposée, engendrant ainsi un champ électrique résultant de cette polarisation spontanée.

### 3.2.2.2 Effet Stark quantique

La compréhension de l'effet Stark quantique requiert une considération particulière des champs électriques présents dans le nanofil. Deux polarisations sont à prendre en compte à l'intérieur du nanofil :  $P_{ps}$ , représentant la polarisation spontanée, et  $P_{ppz}$ , correspondant à la polarisation piezoélectrique. Leur origine est détaillée dans la section 3.2.2.1. La Figure 3.6 illustre la direction de ces polarisations dans l'AlN et le GaN, et les champs électriques résultants  $E_{total}$ .

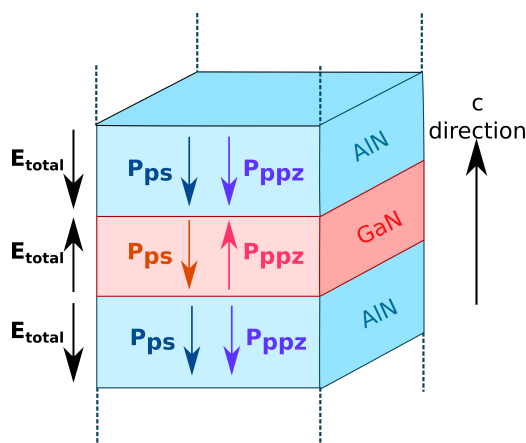


Figure 3.6 – Orientations des polarisations spontanées et piézoélectriques dans un puits quantique GaN/AlN induit par la structure wurzite.

La croissance épitaxiale du GaN sur l'AlN résulte en un arrangement cristallin précis [91]. Ces deux matériaux présentent une structure cristalline de type wurzite similaire, ce qui implique qu'ils partagent des orientations spécifiques pour leurs axes cristallographiques, et donc des directions de polarisation spontanée identiques. En raison du paramètre de maille plus important du GaN par rapport à l'AlN, le GaN subit une compression lors de son alignement avec l'AlN, tandis que l'AlN est soumis à une expansion. Cette déformation est étroitement liée à la polarisation piezoélectrique, dont la direction est déterminée par la nature de la déformation, qu'il s'agisse d'une compression ou d'une expansion. Cette différence de déformation explique la direction opposée des polarisations piezoélectriques entre l'AlN et le GaN.

En présence d'un champ électrique dans un semi-conducteur, des ajustements se produisent au sein de la structure des bandes d'énergie de ce matériau [92]. Cette influence se traduit par une inclinaison des bandes de conduction et de valence dans la direction du champ électrique. En conséquence, les

électrons, en quête d'une configuration énergétique optimale, auront tendance à se déplacer dans la direction du champ, attirés par la pente descendante des bandes électroniques. À l'inverse, les trous, cherchant à maximiser leur énergie, dériveront dans la direction opposée au champ électrique en raison de la pente ascendante des bandes. Il est important de noter que bien que la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence demeure constante en présence ou en l'absence de champ électrique, l'inclinaison des bandes résultant du champ peut altérer la différence d'énergie entre une paire électron-trou dispersée spatialement, pouvant ainsi la rendre inférieure ou supérieure à l'énergie du gap. Cette variation peut influencer la manière dont les électrons et les trous se comportent et interagissent dans le matériau, affectant finalement ses propriétés électriques et optiques

Dans une hétérostructure, la direction du champ électrique total s'inverse de l'AlN au GaN. Cette inversion implique alors une inversion de la direction de dérive des électrons et trous dans le GaN par rapport à l'AlN. Les électrons présents dans le puits auront tendance à se localiser à l'extrémité du puits où les bandes sont inférieure et les trous à l'autre extrémité. La recombinaison de ces paires électrons-trous qui donne lieu à l'émission des photons sera affectée par cette délocalisation. La Figure 3.7 est une simulation de la fonction d'onde de l'état fondamental d'un électron et d'un trou au sein d'un puits quantique de GaN, en présence de l'effet Stark généré par les polarisations intrinsèque. On observe une délocalisation spatiale des fonctions d'onde associées à l'électron et au trou, comme prédite précédemment. Cette délocalisation spatiale implique une diminution du recouvrement des fonctions d'onde associée à l'électron et au trou. Cette diminution du recouvrement affecte leur interaction par une décroissance de la probabilité de recombinaison. Une réduction de la probabilité de recombinaison électron-trou prolonge la durée pendant laquelle ces particules demeurent dans leurs états excités avant de se recombiner. Ce phénomène prolonge la période de désexcitation, un aspect que nous étudierons expérimentalement dans la section 6.2.1. Par ailleurs, l'effet Stark altère les niveaux d'énergie de l'électron et du trou, diminuant leur différence énergétique. Cette modification peut abaisser l'énergie requise pour leur recombinaison.

Lorsque l'électron et le trou se trouvent au même endroit spatial lors de la recombinaison électron-trou, leur énergie reste inchangée par l'effet Stark, demeurant identique à celle en l'absence de cet effet. Cependant, dans le cas où l'effet Stark implique une séparation spatiale de l'électron et du trou, ce qui est le scénario le plus probable, l'énergie de recombinaison de cette paire sera réduite.

### **3.2.2.3 Écrantage du champs**

Une force coulombienne est présente entre les charges électrons et trous car elles sont de signes opposées. Cette force crée un champ électrique dans l'environnement autour des charges impliquées.

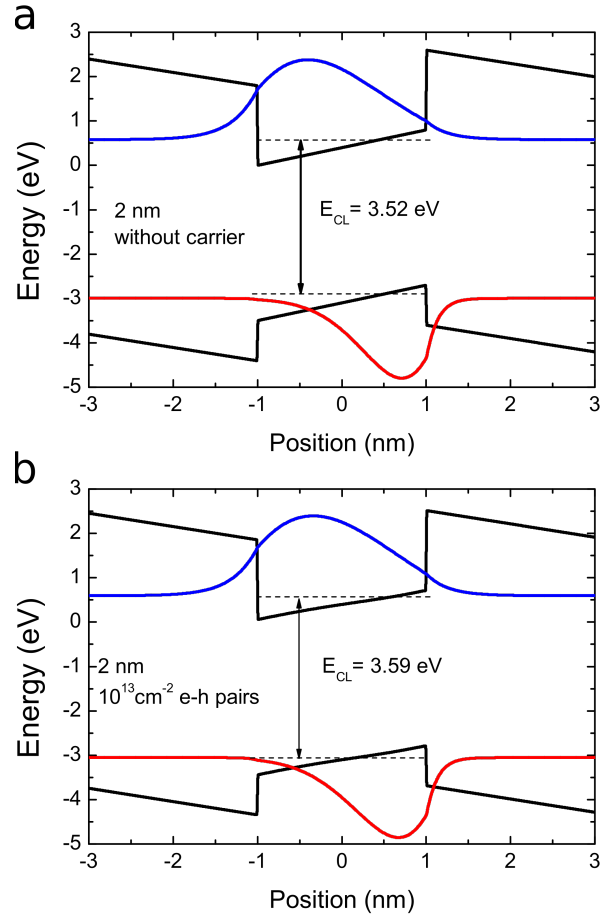


Figure 3.7 – Simulation 1D de l’effet Stark quantique avec et sans écrantage pour différentes épaisseurs (a et b). Les lignes noires représentent la structure de bande des puits. Les courbes bleues (pour l’électron) et rouges (pour le trou) représentent respectivement le carré de leur fonction d’onde pour le niveau de confinement le plus bas du puits quantique. Les lignes en pointillés indiquent leur position énergétique [10].

La délocalisation spatiale des charges induite par l’effet Stark crée une orientation opposée du champ électrique issu de la force coulombienne par rapport à celui associé au champ intrinsèque.

Pour tenir compte de cet effet, il est impératif de prendre en considération la dépendance ( $V$ ) de l’effet Stark sur les niveaux d’énergie ( $\vec{E}_{Stark}$ ), ainsi que l’atténuation du champ (écrantage du champ), laquelle est influencée par le nombre de charges présentes ( $\vec{S}_{screening}(n_{e^-}, n_h)$ )

$$E_{radiative} = E_{gap, GaN} + E_{conf., e^-}^n + E_{conf., h}^n + E_{liaison}^{e^- - h} + V(\vec{E}_{Stark}, \vec{S}_{screening}(n_{e^-}, n_h)) \quad (3.1)$$



## Chapitre 4

# EELS détecteur Timepix3 - Développement et applications

### 4.1 Introduction

Le détecteur Timepix3 est un détecteur polyvalent utilisé pour détecter divers types de rayonnements ionisants, y compris les rayons X, les particules chargées (comme les électrons) et même les rayons cosmiques. Sa conception modulaire et sa capacité à fournir des informations spatiales et temporelles en font un outil très adaptable pour différentes applications. Dans le domaine de la microscopie électronique, il est employé pour la détection des électrons, fournissant des informations détaillées sur les interactions de ces particules avec sa matrice de pixels. Grâce à son architecture axée sur les données, les impacts individuels d'électrons peuvent être discriminés à la fois dans le temps en raison de sa source d'horloge distribuée, et avec une résolution spatiale simultanée dans sa matrice de pixels. Sa technologie permet non seulement de détecter une gamme variée de rayonnements ionisants, mais aussi de corrélérer ces événements avec des phénomènes extérieurs. En effet, ce détecteur particulier, produit par ASI, une paire de convertisseurs temps-numérique TDC (Time-to-Digital Converter) est mise à disposition pour marquer temporellement des événements externes en utilisant la même horloge de référence que celle employée pour Timepix3. Cette capacité unique étend ses applications, lui permettant d'analyser et de corrélérer des événements externes, tels que l'émission de photons. Ce chapitre est en lien avec l'article publié dans Ultramicroscopy en 2024 par Yves Auad et l'équipe STEM [12]. J'ai contribué à cette recherche en participant à la calibration énergétique des électrons (section 4.5), ainsi qu'à la calibration en fonction de la polarisation et de la profondeur de création de charges au sein du détecteur

(section 4.5.4).

## 4.2 Intérêts et applications

Le Timepix3 redéfinit les normes de la détection électronique grâce à ses pixels hybrides intégrant des ASICs (Application-Specific Integrated Circuits). Ces ASICs, conçus sur mesure, fusionnent des capteurs semi-conducteurs hautement sensibles avec des circuits spécifiques, permettant une amplification instantanée des signaux issus des interactions électroniques [93]. Cette performance propulse le Timepix3 au-delà des détecteurs conventionnels. Le Timepix3 offre une avancée significative en termes de résolution temporelle et de capacité de capture des informations liées à l'arrivée des électrons.

Historiquement, les détecteurs d'électrons les plus fréquemment utilisés pour l'étude du spectre EELS étaient basés sur la technologie des caméras CCD. Une avancée significative a ensuite été réalisée avec le développement de la technologie Medipix, permettant une détection directe des électrons. Cette approche innovante a ouvert la voie à la technologie Timepix, basée sur le concept d'événements. Timepix enregistre des événements individuels, ainsi chaque interaction d'électron est traitée comme un événement distinct [94]. La résolution temporelle offerte par le Timepix3 peut atteindre 1.5625 ns (640 MHz). Lorsqu'un électron interagit avec la surface sensible du détecteur (une couche de silicium), cela génère la formation de paires électron-trou. L'ensemble de ces paires issues d'un même électron incident est appelé cluster. La polyvalence du Timepix3 transcende les frontières de la détection électronique en permettant la capture d'une variété de rayonnements ionisants, des électrons aux particules alpha, bêta, gamma, et même les rayonnements cosmiques. Cette adaptabilité fait du Timepix3 un outil indispensable pour la recherche fondamentale. Le système TDC (Time-to-Digital Converter) ultraperformant du Timepix3 permet de synchroniser précisément les événements détectés avec d'autres phénomènes externes, offrant ainsi des opportunités d'études approfondies des relations entre différents phénomènes. Cette capacité favorise la recherche interdisciplinaire et l'analyse de phénomènes complexes, élargissant le champ des possibilités scientifiques. Développé avec le soutien de la collaboration Medipix3, ainsi que de l'organisation européenne pour la science nucléaire comprenant le CERN, le Nikef et l'université de Bonn, sa puce CMOS comprend 256x256 canaux de pixels, soit 55x55  $\mu\text{m}^2$  par pixel, totalisant plus de 170 millions de transistors. Son architecture de lecture optimisée peut atteindre jusqu'à 40 Mhits.s<sup>-1</sup>. En somme, le Timepix3 va au-delà du simple détecteur d'électrons, représentant une avancée majeure dans la microscopie électronique et les sciences des matériaux. Sa conception ASIC et ses performances temporelles en font un outil de pointe pour des analyses détaillées, ouvrant des perspectives infinies dans le domaine de la recherche scientifique et de l'exploration des phénomènes à l'échelle atomique.

### 4.3 Structuration des données en mode événementiel

La Timepix opère selon deux modes : le mode "frame-based", qui lit les données après un délai temporel, et le mode "data-driven" pour une lecture dynamique. Ce dernier ne nécessite pas de signal de déclenchement pour enregistrer les données, chaque pixel contenant des informations sur un événement étant lu directement. Pour améliorer la résolution temporelle, des oscillateurs commandés par tension (VCO) fonctionnant à 640 MHz ont été intégrés à la matrice du pixel.

Pour le mode "frame-based" [11], toutes les données des pixels sont envoyées à l'ordinateur pour chaque temps d'exposition défini. Ainsi, un réseau de données tridimensionnelles (espace et énergie) est enregistré pour construire un data-cube (section 2.6). La taille de ce réseau dépend du nombre de pixels dans le détecteur (256x1024), indépendamment de la valeur d'intensité de chaque pixel (coups). Le balayage des pixels dans un STEM peut descendre jusqu'à quelques dizaines de nanosecondes, bien plus rapide que le temps de lecture (500  $\mu$ s) de tout détecteur en mode "frame-based". Pour surmonter cette limite, un nouveau concept d'acquisition EELS a été développé pour ce détecteur. Dans ce nouveau mode, appelé "data-driven", le temps de lecture est grandement amélioré. Lorsque le pourcentage d'occupation des pixels est inférieur à 50%, cela permet de transférer moins de données que dans le cas du mode "frame" [11]. La Figure 4.1 est une illustration des différences entre une acquisition basée sur des images (a) et basée sur un mode événementiel (b).

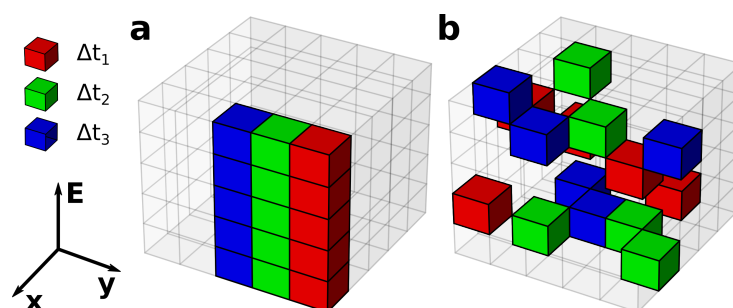


Figure 4.1 – Comparaison entre les acquisitions hyperspectrales basées sur les images (frame-based) et celles basées sur les événements (event-based). (a) Dans la reconstruction d'image hyperspectrale basée sur les images, l'ensemble des données spectrales est capturé pour chaque position de la sonde électronique. Le temps d'exposition minimum est déterminé par le temps de lecture de la caméra, généralement dans la plage des millisecondes pour les CCD. (b) La reconstruction basée sur les événements associe chaque électron à sa position correspondante dans le cube de données dès qu'un impact d'électron est détecté. Cette méthode permet au faisceau d'électrons d'être balayé aussi rapidement que la résolution temporelle de la caméra basée sur les événements, typiquement dans la plage des nanosecondes. Dans les deux cas, le code couleur du cube représente un temps d'acquisition typique pour une mesure basée sur les images ( $\approx 1$  ms). Au cours de cette fenêtre temporelle, l'unité de balayage peut parcourir un grand nombre de pixels [11].

La Figure 4.2 illustre le temps de transfert des données en fonction du taux d'occupation des pixels

pour chacun des modes : "frame-based" et "data-driven". Elle met en évidence que, dans le mode "event-based", le temps de transfert augmente proportionnellement au taux d'occupation, tandis que dans le mode "frame-based", le temps de transfert demeure constant, indépendamment du taux d'occupation.

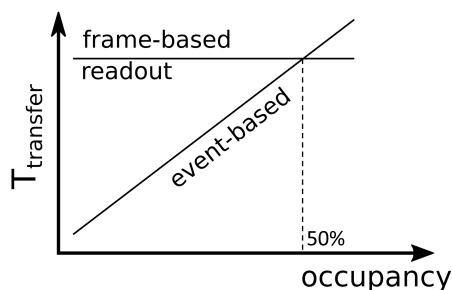


Figure 4.2 – L’efficacité du temps de transfert en fonction du taux d’occupation des pixels dans deux modes distincts : l’un fondé sur des fenêtres temporelles d’acquisition et l’autre sur des événements spécifiques [11].

Lors de l’enregistrement des données, le flux d’informations varie en fonction du mode sélectionné : soit le mode "frame", soit le mode "driven". Chaque paquet comprend une en-tête de 4 bits, distinguant les paquets de données d’événements de ceux de contrôle. Les données d’adresse, sur 16 bits, enregistrent la position d’un pixel dans la matrice. Les 14 bits suivants sont associés aux données ToA (Time of arrival), offrant un accès aux informations temporelles pour chaque événement. Le ToA est une donnée temporelle relative par rapport à l’horloge commune de tous les pixels de la couche de lecture du détecteur. Son principe est détaillé dans la section 4.4. Les 10 bits restants concernent le ToT (time over threshold), déterminant la durée pendant laquelle un pixel demeure excité au-dessus d’un seuil spécifique, permettant ainsi d’estimer la charge déposée dans le pixel. Cette durée varie en fonction de l’énergie de la particule incidente sur le détecteur.

Un compteur d’événements sur 4 bits se trouve en fin de trame pour comptabiliser les cas où le ToA (ou le ToT) revient à zéro après avoir atteint sa limite. Ainsi, grâce à la présence de ce compteur, les données du ToA peuvent atteindre une durée de 26.84 s. La structure du paquet de données est représentée dans la Figure 4.3.

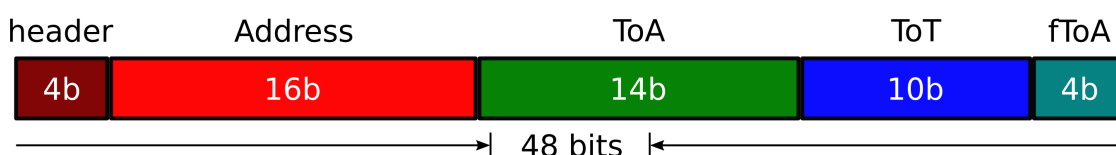


Figure 4.3 – Structure de données des paquets pour le mode événementiel (event-based) [11].

Pour développer l’application, nous avons choisi la solution CheeTah d’Amsterdam Instruments (ASI), qui comprend la carte SPIDR (Spacewire Pixel Detector Readout), conçue pour acquérir et traiter les données provenant du détecteur, ainsi que le logiciel de contrôle. Cette solution de détection repose sur

deux convertisseurs temporel-numérique (TDC) en tant que lignes d'entrée, permettant ainsi la génération d'horodatages pour les signaux TTL. Dans notre contexte, cela implique la capacité à synchroniser temporellement tout signal externe avec les événements associés aux électrons détectés, permettant ainsi de déterminer le délai absolu entre ces deux types d'événements. Les deux entrées TDC reposent sur la même référence d'horloge de 40 MHz. Grâce à l'utilisation de la même horloge de référence, ces signaux peuvent être synchronisés temporellement avec le temps d'arrivée (ToA) des événements générés par les électrons incidents sur le détecteur. Étant donné que les événements internes au détecteur et les événements externes (TDC) partagent la même référence d'horloge, il devient possible de déterminer le délai absolu entre ces deux types d'événements. L'horloge est générée à 320 MHz et utilise un compteur de 35 bits, saturant à 107.37 s. Le taux maximal de détection peut atteindre jusqu'à 120 millions d'événements par seconde, équivalent à environ 20 pA.

Comment pouvons-nous interpréter ces ensembles de données pour extraire les informations spatiales, temporelles et énergétiques des électrons ?

La Figure 4.4 offre une perspective plus claire sur la façon dont les diverses données sont extraites. Le détecteur bidimensionnel, associé au spectromètre magnétique, permet une analyse énergétique approfondie des électrons. Ce spectromètre magnétique, en dispersant spatialement les électrons en fonction de leur énergie, joue un rôle clé. Comme tout détecteur EELS intégré à un STEM, la déviation des électrons au sein du spectromètre révèle leur énergie en fonction de leur position sur la surface bidimensionnelle du détecteur. Dans la Figure 4.4, la direction  $\alpha$  joue un rôle déterminant dans l'évaluation de l'énergie des électrons.

Cependant, déterminer la position spatiale de la sonde sur l'échantillon en fonction de l'électron détecté représente un défi plus complexe. Cette détermination repose exclusivement sur la corrélation des données temporelles issues du balayage et de l'arrivée des électrons dans le détecteur.

La technique employée implique l'ajout d'événements supplémentaires dans le flux de données du TPX3 via le TDC, permettant ainsi d'harmoniser les informations temporelles du signal électronique avec les retours de ligne de la sonde. Cette méthode offre une estimation précise des données de l'horloge de référence du balayage, préservant la fiabilité des informations collectées. Par cette méthode, il est possible d'explorer efficacement deux types d'événements distincts : ceux liés aux électrons individuels détectés et ceux associés aux retours de ligne de la sonde. Le signal du balayage est basé sur une horloge de 25 MHz et peut balayer jusqu'à 4 ns par pixel. Chaque fin de ligne est signalée par un front montant dans le signal électronique, tandis que chaque début de ligne est marqué par un front descendant. Tout événement électronique survenant pendant cet intervalle est rejeté. Chaque position le long d'une ligne de balayage est déduite par le logiciel en fonction du nombre de pixels présents.

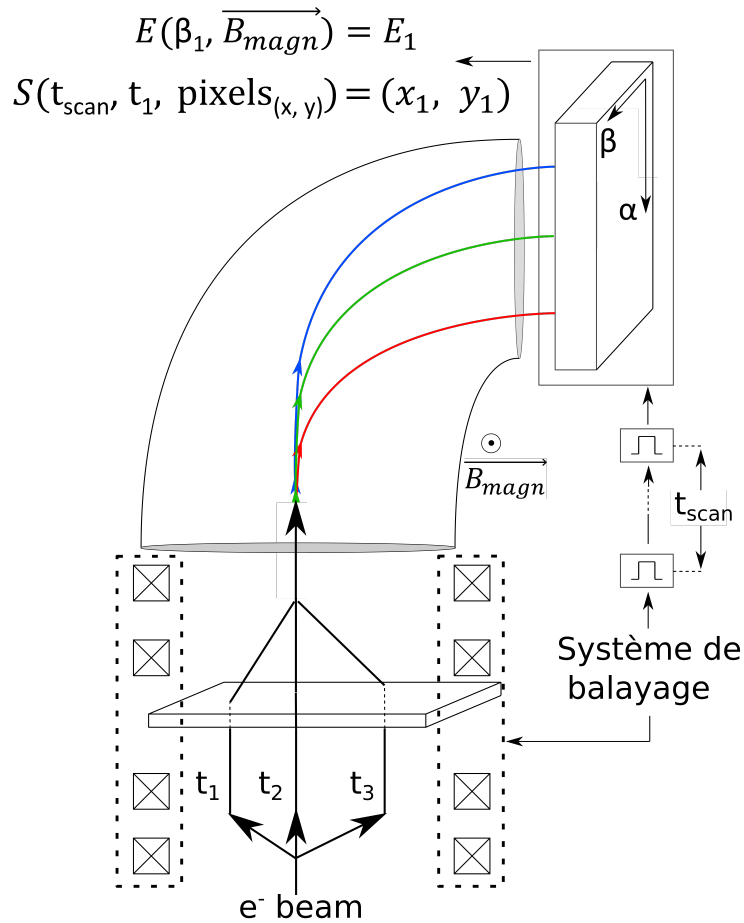


Figure 4.4 – Le schéma représente le système d’acquisition de données. L’unité de balayage génère des événements temporels supplémentaires, tandis que chaque électron produit des événements spatiaux et temporels distincts. Ces informations spatiales des électrons permettent d’estimer leur énergie respective, tandis que leurs données temporelles renseignent sur la position spatiale d’excitation dans l’échantillon, grâce aux données externes associées au balayage [11].

L’événement supplémentaire  $t_{scan}$ , associé au lancement d’une nouvelle ligne de balayage, requiert que le logiciel ait préalablement connaissance du nombre de pixels lors du balayage de la sonde (direction  $x$ ). Cette information est utilisée pour déterminer l’intervalle de temps entre un événement descendant supplémentaire et un événement ascendant successif, comme démontré en haut dans la Figure 4.5. Par exemple, les électrons détectés aux instants  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$  occupent différentes positions en raison de leurs temps d’arrivée distincts au sein des lignes de balayage. Il est essentiel de noter que la position de l’électron lors de son interaction est exclusivement déduite à partir de ses données temporelles. À noter également, un seul électron incident génère plusieurs paires électron-trou, entraînant plusieurs détections appelées clusters. Pour résoudre le décompte multiple d’événements dû aux clusters, un algorithme de correction des clusters utilise à la fois les informations temporelles et spatiales des détections électroniques adjacentes. L’algorithme, conçu par Yves Auad pour contourner les pro-

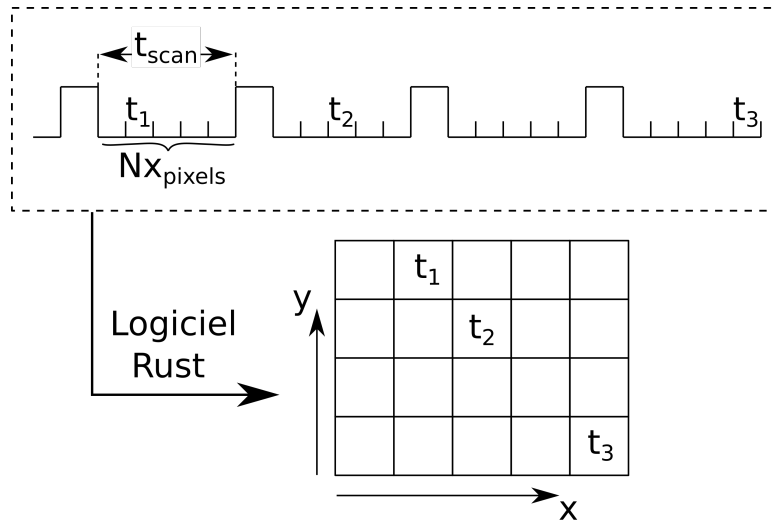


Figure 4.5 – Une représentation visuelle détaillant comment l’information temporelle des électrons et des événements supplémentaires est employée pour structurer les données spatiales hyperspectrales reconstruites ( $x$  et  $y$ ). Chaque adresse de pixel ( $\alpha$  et  $\beta$ ) est exploitée pour définir l’aspect spectral de chaque emplacement de la sonde [11].

blèmes de comptage des événements, s’ajoute à la diversité d’approches existantes dans ce domaine. Pour convertir les données de TPX3 en une liste triée par ordre chronologique d’arrivée des électrons dans des fichiers texte, un programme d’acquisition a été codé en Rust [95]. Ce programme peut être contrôlé via l’interface utilisateur Nionswift, également utilisée pour gérer l’acquisition d’autres données et les outils du microscope. Ensuite, toutes ces données sont transférées de l’ordinateur de traitement à l’ordinateur utilisateur via le protocole de contrôle de transmission (TCP), offrant ainsi un accès facile aux données spatiales, temporelles et énergétiques de chaque événement.

## 4.4 Technologie ASIC et résolution temporelle

Dans la section à venir, nous explorerons comment la tension appliquée et la position relative de la création de ces paires peuvent influencer l’estimation du moment où l’électron incident arrive.

Un seuil détermine l’intensité minimale du signal requis pour qu’une impulsion soit considérée. Ce seuil peut être réglé individuellement pour chaque pixel via la partie de traitement analogique, permettant ainsi de réduire considérablement le bruit de lecture du détecteur. Pour les expériences de caractérisation, un seuil identique a été appliqué à tous les pixels.

L’information temporelle de la charge générée est donnée par le moment où le signal analogique dépasse le seuil du pixel (appelé temps d’arrivée - ToA) et la durée pendant laquelle le signal est maintenu au-dessus du seuil (appelé Time over Threshold - ToT). Ces données sont traitées numériquement et

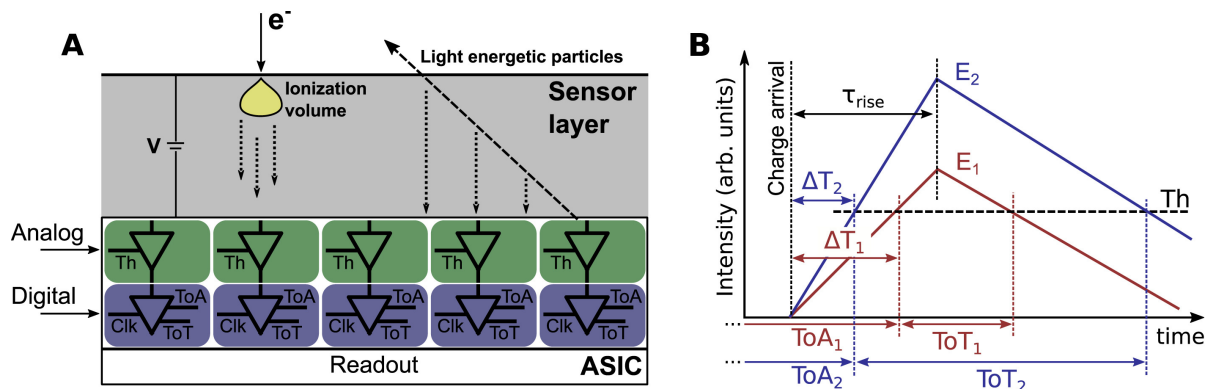


Figure 4.6 – Schéma général du détecteur et des grandeurs mesurées. (A) Le HPD TPX3 comprend une couche de capteur et un ASIC. Dans un microscope électronique, les charges sont créées d'un côté du détecteur, se déplaçant vers l'ASIC sous une tension appliquée ( $V$ ). Les diverses particules ionisantes engendrent différents mécanismes de création de charges. Par exemple, une particule énergétique légère, telle qu'un muon, traverse le détecteur et génère des charges sur toute l'épaisseur de la couche du capteur. Les charges collectées par l'ASIC sont détectées par un circuit analogique en fonction du seuil du pixel ( $Th$ ), et sont horodatées par la section numérique du circuit, notamment le ToA (temps d'arrivée) et le ToT (temps au-dessus du seuil), utilisant le signal d'horloge distribué (Clk) à travers les pixels. (B) Schéma du ToA et du ToT. Le temps de montée approximativement constant de l'impulsion dans le circuit analogique produit une valeur de ToA dépendant de l'intensité du signal (ou, de manière équivalente, du ToT ou de l'énergie totale ( $E$ ) déposée par la charge générée). Cet effet, appelé décalage temporel, génère des écarts majeurs entre le ToA reçu et le temps réel d'arrivée de l'électron [12].

synchronisées avec une horloge distribuée dans le réseau de pixels (illustré dans la Figure 4.6b). Alors que le ToT s'incrémente par pas de 25 ns à partir d'une fréquence d'horloge de 40 MHz, le ToA est affiné à l'aide d'un oscillateur de 640 MHz, atteignant ainsi une précision de 1,5625 ns.

## 4.5 Calibration de TPX3 pour une meilleure résolution temporelle (filtres et corrections)

Grâce au travail d'Yves Auad [12], un ingénieur de recherche dans l'équipe, sur la calibration temporelle du TPX3n nous avons pu entreprendre une étude méthodique portant sur l'impact de la calibration temporelle du détecteur Timepix3 dans le domaine de la microscopie électronique. Cette étude a été menée en utilisant des électrons rapides (20 à 100 keV) comme source pour générer des charges dans la couche du capteur. À notre connaissance, aucune étude complète de calibration temporelle du TPX3 n'avait été réalisée dans le contexte de la microscopie électronique auparavant. Notre objectif est d'estimer la résolution temporelle ultime des détecteurs Timepix en microscopie électronique. Malheureusement, parvenir à une résolution temporelle uniforme nominalement attendue du TPX3 sur l'ensemble de la matrice de pixels n'est pas une tâche aisée [13, 96–98]. Cette démarche exige une compréhension approfondie des deux composantes des HPDs (détecteur de pixels hybrides).



Lorsque des électrons rapides atteignent le capteur en silicium, ils génèrent des charges se dirigeant vers l'extrémité opposée de la couche sous l'effet de la polarisation appliquée (voire Figure 4.6). Pour des électrons rapides, typiquement dans la plage d'énergie de 30 à 200 keV, ces charges sont souvent captées par des pixels distincts, formant ainsi des clusters : plusieurs charges provenant du même électron incident. Cette séquence peut être identifiée aisément lors du traitement des données en comparant les charges spatialement et temporellement. Le temps de dérive dépend du profil du champ électrique à l'intérieur de la plaque de silicium, donc de la tension appliquée. De plus, la formation de charges suit un profil spatial dépendant de l'énergie des électrons (appelé le modèle de "poire d'ionisation" ou volume d'ionisation), pouvant entraîner de légères différences dans les intervalles de collecte de charges.

Lorsque les données parviennent à l'électronique de lecture des pixels individuels, dans la partie ASIC du détecteur, la conversion numérique de ce temps d'arrivée peut atteindre la valeur nominale mentionnée de 1,5625 ns. Comprendre l'intégralité de ces étapes, depuis l'arrivée de l'électron incident jusqu'à la conversion numérique du temps d'arrivée de la charge, revêt une importance cruciale pour obtenir la réponse temporelle optimale du détecteur. En particulier, l'une des étapes clés de la calibration temporelle est la correction de l'effet dit de "time-walk", une conséquence du temps de montée  $\tau_{rise}$  approximativement constant dans la partie analogique [97, 99, 100] du circuit ASIC. Cet effet engendre un décalage temporel  $\Delta T$  entre le ToA enregistré et le moment réel d'arrivée de la charge dans l'ASIC, comme illustré dans la Figure 4.6. L'effet de "time-walk" peut être modélisé par l'équation suivante [12] :

$$\Delta T(x, y, E) = \frac{a(x, y)}{E - b(x, y)} + c(x, y) \quad (4.1)$$

Les constantes a, b et c doivent être déterminées, tandis que x et y représentent les coordonnées des pixels. Le réseau d'horloge distribué le long du tableau de pixels est imparfait et non instantané. Ainsi, des variations temporelles dépendantes de l'emplacement des pixels peuvent se produire. En ce qui concerne la correction, les contributions sont multiples : elles dépendent du jitter du discriminateur (une incertitude temporelle liée au moment où le signal franchit le seuil établi), de l'échantillonnage du ToA précis (discrétisation temporelle), et, spécifiquement pour notre étude, de l'incertitude liée au volume d'ionisation du faisceau d'électrons.

Nous avons privilégié des procédures de calibration basées principalement sur l'analyse des données des clusters générées par un faisceau d'électrons. Notre démarche débute par l'étude d'une méthode de calibration en énergie du détecteur, cherchant à établir la relation entre le ToT et l'énergie déposée. Ensuite, nous corrigeons le phénomène de "time-walk" en nous appuyant sur des données provenant d'une excitation par faisceau d'électrons. Pour confirmer la justesse de la calibration après ces étapes, nous utilisons des paires électron-photon afin d'ajuster le réseau de distribution d'horloge non uniforme.

Enfin, une dernière calibration a été entreprise pour déterminer l'incertitude temporelle liée au volume d'ionisation des électrons lors de leur impact, en analysant les trajectoires des rayons cosmiques engendrés par des particules légères et énergétiques. Cette approche a été concrétisée à travers la calibration temporelle des charges, prenant en compte la profondeur à laquelle elles sont générées et la tension d'accélération au sein du détecteur.

La Figure 4.7 présente le schéma complet de notre dispositif expérimental. Nous utilisons un faisceau d'électrons finement focalisé, d'une énergie variant entre 20 et 100 keV. L'interaction du faisceau avec l'échantillon peut conduire à une émission de photons qui peuvent être dirigés soit vers un tube photomultiplicateur (PMT) comptant les photons individuels, soit vers un diviseur de faisceau, puis vers deux PMTs. Cela nous permet de réaliser une interférométrie de Hanbury-Brown-Twiss (HBT). Grâce à la technique HBT, nous pouvons utiliser les processus de regroupement de photons [25] pour obtenir une durée d'excitation optique avec une résolution temporelle plus précise que celle du TPX3 [55], offrant ainsi une référence pour les valeurs mesurées.

Un convertisseur analogique-numérique-temporel (TDC) multicanaux, avec une résolution temporelle de 120 ps, est connecté entre le Timepix3 et les deux PMTs, nous permettant de comparer temporellement tous ces événements. Le détecteur est intégré dans un microscope STEM Vacuum Generators HB501, équipé d'un canon à émission de champ à froid et d'une résolution spectrale habituelle de 300 meV en EELS.

Il est important de noter que certaines étapes de calibration ne nécessitent pas d'échantillon, et parfois un seul PMT peut être directement utilisé dans l'entrée TDC du TPX3. Sauf mention contraire, nous ajustons généralement les courbes avec des Gaussiennes, et la résolution temporelle mentionnée dans ce travail fait référence à l'écart-type du résultat de l'ajustement.

Enfin, pour l'identification des clusters et le traitement des données brutes, un logiciel open-source, sous licence MIT, entièrement programmé en Rust peut être utilisé pour le traitement en direct de plusieurs modes d'acquisition [101].

#### **4.5.1 Calibration énergétique des électrons incidents**

Pour calibrer les énergies, le faisceau d'électrons sous vide est uniformément réparti sur l'ensemble du détecteur, à des énergies de 20 keV, 60 keV, 80 keV et 100 keV. L'algorithme d'identification des clusters est utilisé pour trier les détections ayant une taille de cluster unitaire, garantissant ainsi que l'énergie déposée n'a pas été partagée avec les pixels avoisinants. Cela permet une corrélation précise, pixel par pixel, entre l'énergie de l'électron et le ToT.

La Figure 4.8a met en évidence que cette étude se concentre spécifiquement sur les clusters uni-

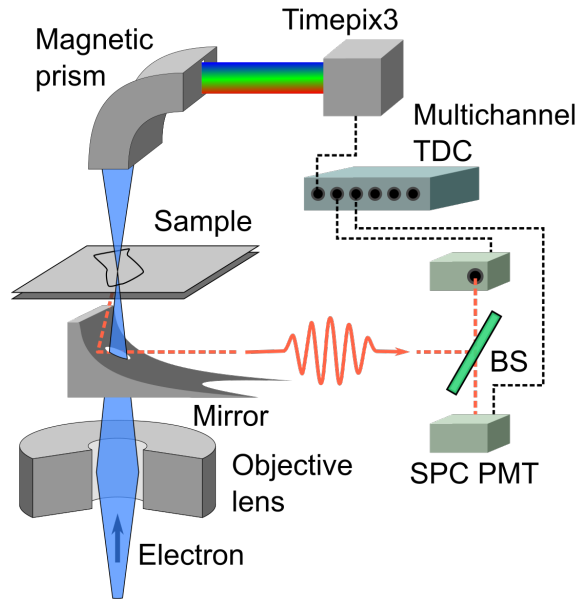


Figure 4.7 – Schéma de configuration expérimentale. Les électrons rapides (20 - 100 keV) traversent l'échantillon et sont dirigés vers le TPX3 après avoir été déviés par un spectromètre d'électrons (section magnétique). La lumière émise est captée par un réflecteur parabolique relié à un guide d'ondes. Cette lumière peut être dirigée vers un ou deux tubes photomultiplicateurs à comptage de photons individuels. Une unité de convertisseur temporel-analogique-numérique multicanal nous permet de corrélérer temporellement les événements d'électrons et de photons. SPC-PMT : tube photomultiplicateur à comptage de photons individuels. BS : diviseur de faisceau. TDC : convertisseur temporel-analogique-numérique [12].

taires. Les clusters contenant plusieurs charges ont été exclus. À mesure que l'énergie de l'électron incident augmente, le nombre de clusters unitaires diminue, ce qui nécessite un filtrage plus sélectif des clusters pour les électrons de plus haute énergie. L'histogramme de ces détections dans la matrice de pixels est ajusté avec des Gaussiennes, permettant l'extraction de la moyenne du ToT par pixel pour chaque énergie électronique. La Figure 4.8b illustre ces moyennes pour trois pixels distincts. Dans la gamme d'énergie de 20 à 100 keV, la relation entre le ToT et l'énergie de l'électron est linéaire. La Figure 4.8c présente une cartographie du Time-over-Threshold (ToT) des pixels constituant le détecteur pour trois valeurs énergétiques distinctes. Cette représentation permet l'application d'une régression linéaire afin d'obtenir les coefficients spécifiques à chaque pixel, à savoir l'inclinaison ( $d(x, y)$ ) et le décalage ( $e(x, y)$ ). Ces coefficients correspondent respectivement à la relation entre l'énergie relative ToT et l'énergie incidente primaire pour chaque pixel, ainsi qu'à la variation énergétique relative des pixels.

$$\text{ToT}(x, y, \text{Energy}) = d(x, y) \times \text{Energy} + e(x, y) \quad (4.2)$$

Cette relation énergie-ToT offre un aperçu du traitement des données dans le circuit ASIC et améliore la corrélation entre le ToT numérique reçu et l'amplitude de signal attendue dans l'entrée analogique. À

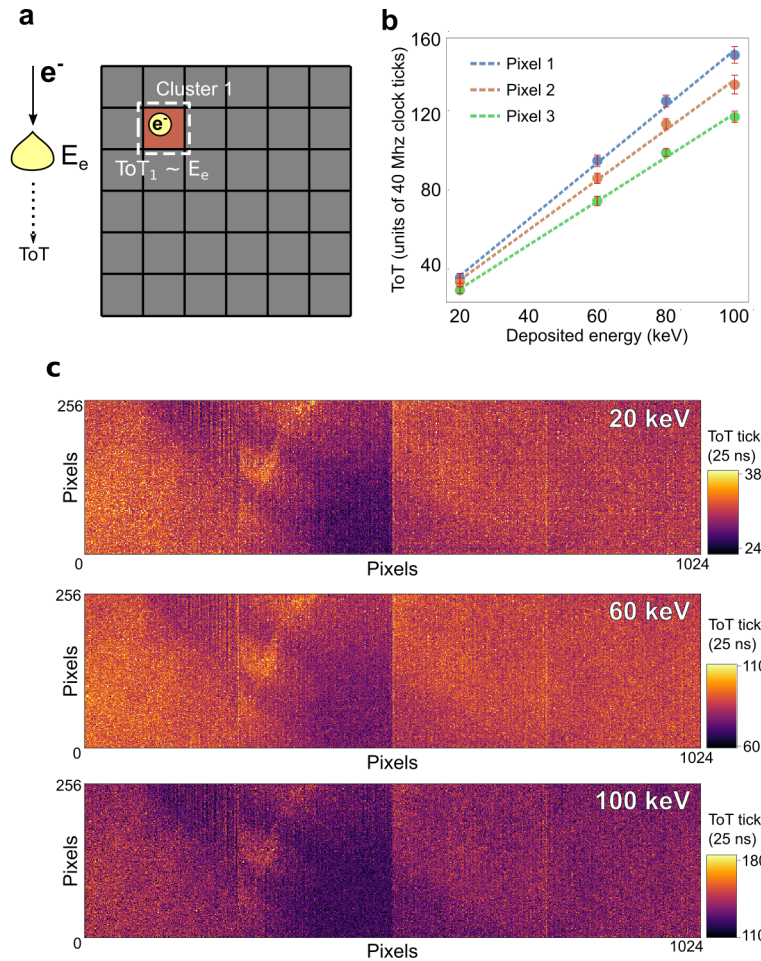


Figure 4.8 – Résultats de la calibration de l'énergie. (a) Calibration en énergie effectuée en analysant les clusters comportant une seule détection pour plusieurs énergies d'électrons incidents ( $E_e$ ) allant de 20 keV à 100 keV, comme illustré par le cluster 1. (b) Relation entre le ToT et l'énergie déposée pour trois pixels distincts. Bien qu'une relation linéaire soit observée entre les trois pixels, les coefficients de pente angulaire et de décalage linéaire différent. (c) Histogrammes de calibration d'énergie. Seuls les clusters comportant une unique impulsion ont été inclus dans le traitement des données, excluant ainsi le partage d'énergie de l'électron avec les pixels environnants [12].

des énergies déposées encore plus faibles, cette relation cesse d'être linéaire [96], et l'énergie déposée tend vers la valeur de seuil du pixel lorsque le ToT approche de zéro. La limite inférieure de l'énergie des électrons sur le microscope étant de 20 keV, l'absence d'électrons de moindre énergie nuit à l'étude de cette relation pour de faibles énergies déposées.

#### 4.5.2 Calibration "Time-walk" (Variation du ToA en fonction de l'énergie déposée par les charges d'un cluster)

La Figure 4.6 souligne que la modification de la pente d'intensité, dans la fenêtre temporelle  $\tau_{rise}$ , peut entraîner une divergence des Temps d'Arrivée (ToA) pour deux charges d'énergies différentes pro-

venant d'un même cluster. Cette évolution de la pente, observée spécifiquement dans la fenêtre temporelle  $\tau_{rise}$ , entraîne une différence notable dans les ToA, malgré l'origine commune de ces charges. L'objectif de cette analyse est de caractériser précisément cette variation de la pente d'intensité dans  $\tau_{rise}$  en relation avec l'énergie des charges au sein du cluster, et d'expliquer comment cette modification impacte directement la divergence des ToA.

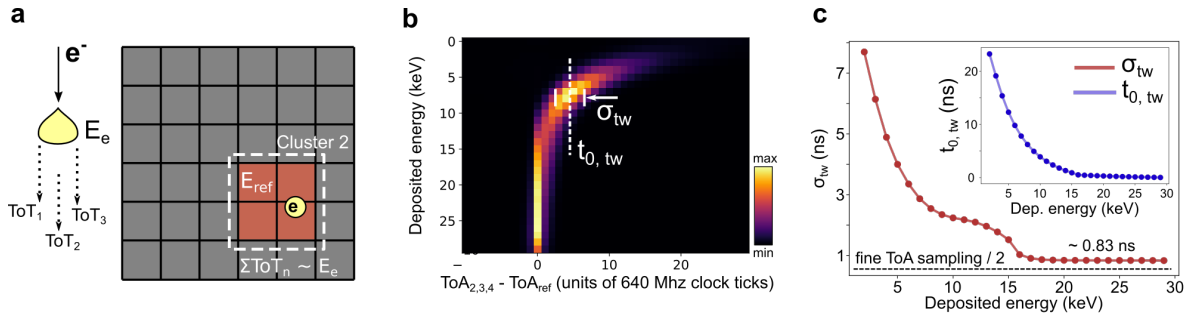


Figure 4.9 – Résultats de la calibration du time-walk pour les charges. (a) Calibration du time-walk, illustrée par le cluster 2, constitué de regroupements de 3 et 4 charges, incluant obligatoirement une charge électronique d'énergie de référence  $E_{ref} = 30$  keV pour une énergie d'électron incidente de 60 keV. (b) Effet du time-walk intégré sur une puce entière ( $256 \times 256$ ). Le temps d'arrivée de la charge à 30 keV est défini comme étant 0, et le temps relatif est tracé en fonction de l'énergie déposée. Pour chaque énergie, un ajustement gaussien est utilisé pour extraire le temps central ( $t_0, t_w$ ) et l'écart-type ( $\sigma_{tw}$ ). (c) Les valeurs extraites de (B) de la distribution. Pour des énergies déposées supérieures à 15 keV, l'écart-type ajusté est d'environ  $\sim 0,83$  ns, soit approximativement la moitié d'une fenêtre temporelle de 1,5625 ns.

Pour corriger le phénomène de "time-walk", des données issues d'un détecteur uniformément illuminé ont été réutilisées. En fixant l'énergie des électrons à 60 keV, nous avons trouvé un compromis idéal entre une énergie électronique suffisamment basse pour réduire le volume d'ionisation et une énergie suffisamment élevée pour générer des clusters de 1 à 6 charges. Afin d'obtenir un ensemble de données contrôlé, nous avons spécifiquement sélectionné des clusters comportant une détection dans un pixel avec une énergie déposée exactement égale à  $E_{ref} = 30$  keV, et présentant une taille de cluster de 3 ou 4 charges, comme illustré par le Cluster 2 dans la Figure 4.9a. Cette charge à 30 keV agit comme référence temporelle ( $ToA_{ref}$ ) [96]. Les 2 ou 3 autres charges sont utilisées pour établir un histogramme reliant l'énergie des électrons au décalage temporel entre leur propre temps d'arrivée et la valeur de référence ( $ToA_{2,3,4} - ToA_{ref}$ ), comme illustré dans la Figure 4.9b pour un ensemble complet de puces ( $256 \times 256$  pixels), mettant rapidement en évidence l'effet du "time-walk", c'est-à-dire les grandes différences de temps pour les charges de faible énergie. L'histogramme 2D de la Figure 4.9b est ajusté avec une distribution gaussienne pour chaque énergie déposée, permettant d'observer les valeurs constantes de l'écart-type ( $\sigma_{tw}$ ) dans la Figure 4.9c, atteignant environ 0,83 ns. Les centres des gaussiennes ( $t_{0,tw}$ ) sont indiqués dans l'encadré, révélant une relation hyperbolique. Pour calibrer nos données, nous avons procédé de manière similaire, mais en effectuant également un ajustement pixel

par pixel. Nous avons utilisé l'équation 4.1 pour l'intervalle  $5 \leq E < 30$  keV afin d'extraire les coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$ , servant ensuite à corriger les données brutes. Bien que le décalage temporel puisse être corrigé aisément, la valeur de l'écart-type représente une incertitude intrinsèque de l'instrument dans ces conditions expérimentales et de traitement des données.

De nombreuses approches ont été envisagées pour obtenir une réponse temporelle satisfaisante du TPX3 sans nécessiter une calibration approfondie. La Figure 4.9b illustre les résultats moyens obtenus pour un ensemble complet de puces, mettant en évidence une déviation du time-walk d'environ 0,83 ns, près de la moitié de la résolution fine de l'échantillonnage ToA pour des énergies supérieures à 15 keV. Comme évoqué précédemment, les effets du time-walk sont considérablement atténués par des dépôts de charge importants.

L'augmentation de la tension d'accélération du microscope ne constitue pas une solution directe, car elle induirait une augmentation du nombre de charges par cluster, avec un partage de charge significatif entre les pixels. Cette augmentation de partage de charges entre pixels accroîtrait l'incertitude temporelle liée au cluster.

De plus, en sélectionnant les charges présentant des énergies déposées élevées, notamment supérieures à 15 keV, on constate un écart-type inférieur à l'échantillonnage ToA et un déplacement moins prononcé du centre gaussien, comme visualisé dans l'encadré de la Figure 4.9c.

### 4.5.3 Calibration du décalage temporel des pixels

La calibration du time-walk précédemment discutée reste une méthode relative, car elle se fonde exclusivement sur les valeurs ToA des pixels voisins, négligeant ainsi les retards nets de propagation dans la distribution du signal d'horloge, pixel par pixel. Pour réaliser cette calibration, l'utilisation d'un signal de référence commun est essentielle pour une comparaison indirecte de ces retards de propagation. Dans notre étude, nous avons employé des photons UV et des corrélations d'électrons dans des expériences de coïncidence photon-électron (voir section 4.6.2) menées sur un échantillon de nitrure de bore hexagonal (hBN). La Figure 4.10 présente les résultats expérimentaux du retard temporel entre un photon et un électron en fonction de l'énergie déposée, suite à la correction du time-walk et à l'étalonnage du délai, moyennés sur l'ensemble des pixels. Ces mesures ont été effectuées sur des couches de nitrure de bore hexagonal (hBN) dans une zone d'environ  $125 \times 125$  nm<sup>2</sup>, repérée par le rectangle blanc dans l'image en dark field de l'échantillon, comme illustré dans la Figure 4.10b. Pour obtenir une résolution temporelle moyenne sur toute la matrice de pixels, le faisceau d'électrons a été balayé sur le détecteur Timepix3 afin d'augmenter la densité d'occupation des pixels. Les photons émis par l'échantillon sont détectés par un PMT à comptage de photons unique, et des histogrammes coïncidents sont tracés en fonction

des coordonnées matricielles des pixels. L'histogramme de coïncidence électron-photon (Figure 4.10d) donne accès à la durée de vie de la décroissance suite à l'excitation optique [16]. Le temps de chute de la courbe est associé aux électrons arrivant plus tard dans l'ASIC. Après correction, nous obtenons une valeur de  $\tau_{\text{fall}} = 1,1 \pm 0,1$  ns, correspondant approximativement au temps de réponse de notre instrument. Dans les valeurs négatives, les photons parviennent plus tard dans le convertisseur temps-numérique, permettant ainsi une évaluation de la durée de vie de la décroissance (L'axe temporel a été inversé afin de maintenir une chronologie logique quant à la séquence d'arrivée des différents événements). Cette valeur est influencée par le temps de réponse de l'instrument, et nous obtenons ici une durée de vie de  $1,4 \pm 0,1$  ns, alors que le temps de décroissance de l'échantillon mesuré par interférométrie (instrument à résolution de 120 ps) est de  $0,8 \pm 0,1$  ns. La comparaison entre  $\tau_{\text{fall}}$  et  $\tau_{\text{rise}}$  fournit des informations pertinentes et complémentaires sur notre échantillon. La position centrale de l'ajustement gaussien ( $t_0$ , retard) fournit les valeurs de retard de propagation. Le tableau de calibration de retard obtenu est présenté dans la Figure 4.10e. Les délais obtenus varient d'environ -4 ns à 3 ns autour de la valeur moyenne. Sur la Figure 4.10c, nous présentons les histogrammes de coïncidence temporelle après correction du time-walk et du délai temporel (calibration complète). La sélection ultérieure des charges d'énergie élevés ( $E \geq 30$  keV) après la correction du time-walk et du délai a permis d'obtenir la meilleure réponse temporelle possible du détecteur, présentant un écart-type de  $\sigma_{\text{res}} = 1,37 \pm 0,04$  ns.

#### **4.5.4 Relation entre la profondeur de création des charges et le temps de transit vers la couche de lecture, dépendant de l'énergie des électrons incidents**

Chaque particule détectée génère principalement un étalement longitudinal (dans la direction de propagation) lors de son ralentissement dans la couche de silicium. À travers la formation d'une zone d'excitation étendue (appelée poire d'ionisation), un ensemble de charges se forment avant d'être accéléré vers l'extrémité de la couche grâce à un champ électrique, comme le prévoit la théorie de Schottky-Ramo. Selon la profondeur de la poire d'ionisation dans la couche de silicium où les charges sont créés, le moment d'arrivée de chacune des charges varie. Cette variation engendre une incertitude temporelle associée à la profondeur de la poire d'ionisation. Comme illustré dans la Figure 4.11, cette incertitude temporelle est corrélée à la profondeur de la poire d'ionisation, elle-même dépendante de l'énergie de l'électron incident sur le détecteur. En outre, une tension est appliquée entre la couche supérieure de silicium et la couche de lecture pour acheminer les charges des clusters formés vers cette dernière (voir Figure 4.11). Quel impact a une variation de cette tension? Cette partie de l'étude vise initialement à calibrer l'évolution du ToA en fonction de la profondeur au sein de la couche de silicium où les charges se forment. Elle sera accompagnée d'une analyse portant sur la façon dont cette évolution varie en fonction

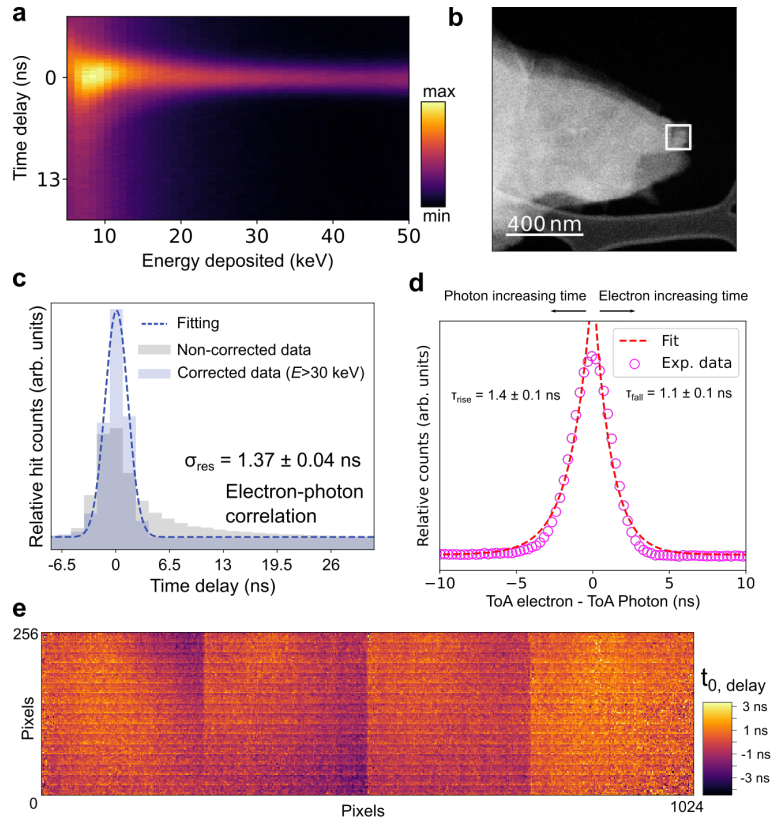


Figure 4.10 – Calibration du retard et impact des méthodes de correction par coïncidences électron-photon. (a) Histogramme 2D du retard temporel entre les paires électron-photon en fonction de l'énergie déposée dans le pixel, après la correction du time-walk et la calibration du retard du pixel. (b) Image haute résolution en dark field de l'échantillon de nitrure de bore hexagonal (h-BN) utilisé. Les données sont moyennées sur la zone du rectangle blanc d'environ  $125 \times 125 \text{ nm}^2$ . (c) Distribution temporelle des données non corrigées, présentant une longue traînée vers un retard temporel positif. Après la calibration et la sélection des charges avec une énergie déposée  $> 30 \text{ keV}$ , la courbe se rapproche d'une distribution gaussienne avec un écart-type ajusté de  $1,37 \pm 0,04 \text{ ns}$ . (d) Temps de montée et de décroissance extraits des histogrammes de coïncidence électron-photon. (e) Histogramme des retards temporels dans la matrice de pixels. Des coïncidences électron-photon ont été obtenues pour chaque pixel et ajustées avec des gaussiennes. Cet histogramme montre la valeur centrale des gaussiennes, qui est utilisée pour corriger le délai temporel des données entre les pixels [12].

de la tension appliquée à l'intérieur de la couche de silicium

Durant la capture de données, le détecteur TPX3 peut être impacté par différentes particules ionisantes. Ce phénomène génère une diversité de formes et de tailles, illustrée dans la Figure 4.12a. Les masses considérables sont habituellement liées à des particules ionisantes lourdes à courte portée, telles que les particules  $\alpha$ . Les trajectoires prolongées de ces masses sont généralement associées à des protons ou des noyaux atomiques [102, 103]. Pour notre étude, les particules légères et très énergétiques ( $\sim \text{GeV}$ ), comme les muons, suscitent un intérêt particulier. Leur capacité à traverser complètement la couche du capteur favorise la création de signaux sur toute la profondeur, offrant ainsi une identification précise des trajectoires des muons. En effet, connaissant les positions spatiales des charges



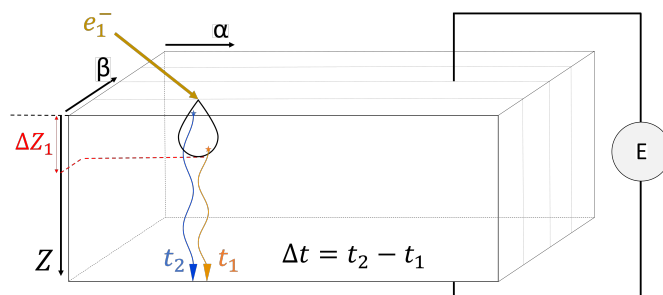


Figure 4.11 – Schéma illustrant la variation temporelle entre les clusters, engendrant une incertitude temporelle suite à l'impact de l'électron incident.

générées et l'épaisseur du détecteur (300  $\mu\text{m}$  dans notre cas), il est possible de déduire la trajectoire du muon, comme illustré dans la Figure 4.12b-c.

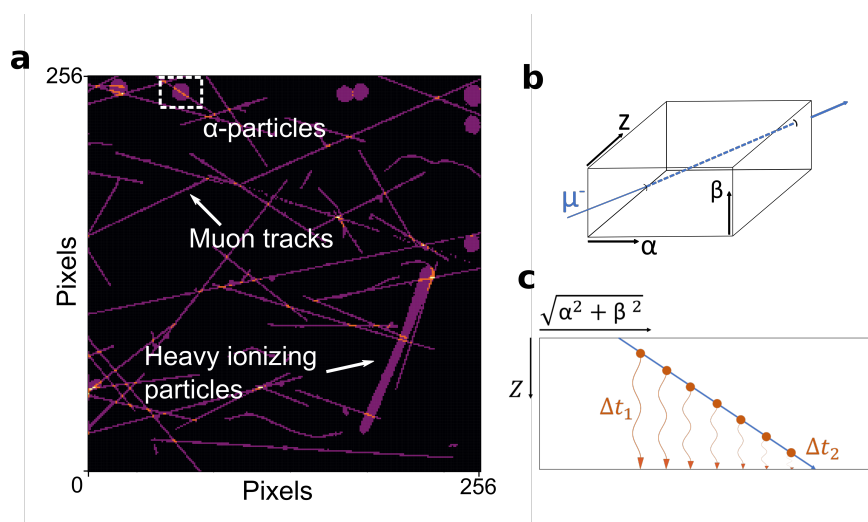


Figure 4.12 – (a) Illustration des diverses particules d'ionisation pouvant impacter le détecteur TPX3 [12]. Les traces des muons, fines, traversent les 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur du capteur. (b) Schéma représentant le passage d'un  $\mu\text{-ray}$  à haute énergie à travers le détecteur. (c) Schéma illustrant les charges créées par un  $\mu\text{-ray}$ , utilisées pour estimer le délai nécessaire à la charge pour atteindre l'extrémité du détecteur.

Dans la Figure 4.13a, deux trajectoires de particules muons générant plus de 150 charges durant leurs parcours sont illustrées pour des tensions de polarisation du détecteur de 140 V et 50 V. En transitant de 140 V à 50 V, le retard entre l'arrivée des charges produites à la surface du capteur s'accroît de 21,20 ns, mesuré via l'ajustement d'un modèle de dérive de charge [13] aux données expérimentales. Cette observation était attendue, étant donné l'impact de la tension d'accélération sur la vitesse des charges.

Une évolution du temps d'arrivée des charges en fonction de la profondeur est également notée, ce qui était anticipé étant donné que les charges générées en profondeur dans la couche de silicium parcourent une distance moindre que celles créées plus près de la surface. Ainsi, elles nécessitent moins de temps pour atteindre la couche ASIC.

Pour étayer cette hypothèse, des expériences de coïncidence temporelle ont été menées avec des tensions d'accélération d'électrons incidents comprises entre 60 keV et 100 keV, comme illustrée dans Figure 4.13b. Dans les deux configurations de polarisation, l'électron plus lent génère des charges arrivant ultérieurement par rapport à un électron de plus grande énergie, confirmant ainsi l'hypothèse selon laquelle les électrons à moindre vitesse sont absorbés plus près de la surface du capteur. Cette observation est corroborée par le décalage clair du centre des gaussiennes, manifestement retardé lorsque l'énergie de l'électron incident est moindre, comme le confirme la Figure 4.13b. De plus, l'écart-type résultant de l'ajustement gaussien des courbes dans la Figure 4.13b révèle des variations en fonction de l'énergie incidente. Cette modification est attribuée à la réduction du volume d'ionisation, comme détaillé dans la Figure 4.11. Les électrons de plus faible énergie engendrent ainsi des différences temporelles  $\Delta t$  moins prononcées entre les charges au sein d'un même cluster. Cette diminution est liée à la taille de la poire d'excitation qui est plus petite dans le cas d'électrons incidents d'énergie plus faible. Les mesures de coïncidences temporelles confirment notre hypothèse, mais ne permettent pas un étalonnage précis en fonction de la profondeur, car l'énergie des électrons ne permet la création de charges que près de la surface et l'énergie maximale dépendant du microscope est de 100 keV. De plus, la largeur de la zone d'excitation produit des clusters étendus spatialement, entraînant une incertitude dans la détermination de la profondeur à laquelle les charges sont créées.

A tension faible, l'évolution du ToA en fonction de la profondeur montre une non-linéarité plus marquée qu'à tension élevée (4.13a). Une polarisation réduite altère la résolution temporelle en raison de l'asymétrie plus prononcée de la courbe de collecte de charges. Ainsi, dans le cas de la détection des charges générées par des électrons, on observe également une augmentation de l'écart-type temporel à des polarisations plus basses, comme illustré dans la Figure 4.13b. À une polarisation de 140 V au sein du détecteur et avec des électrons incidents à 60 keV, l'écart-type est de  $1,37 \pm 0,04$  ns. Cette valeur augmente à  $1,56 \pm 0,04$  ns en augmentant la tension d'accélération des électrons à 100 keV. Pour une polarisation de 50 V, ces mesures atteignent respectivement  $2,57 \pm 0,06$  ns et  $1,61 \pm 0,04$  ns à 100 keV et 60 keV.

Enfin, ces paramètres mentionnés nous offrent la possibilité d'estimer la résolution temporelle envisageable en fonction de l'énergie des électrons, de l'épaisseur du capteur et de la tension appliquée, à condition d'une calibration temporelle précise. Nous avons utilisé le logiciel de simulation Monte Carlo, CASINO [14], afin d'étudier la répartition spatiale de l'énergie déposée (la poire d'excitation) lors de l'interaction de particules d'électrons rapides avec une plaque de silicium. La Figure 4.14 est une illustration graphique de la simulation de la poire d'excitation pour différentes énergies d'électrons incidents. Les valeurs de référence ont été déterminées à partir de la profondeur de la plaque de silicium où la

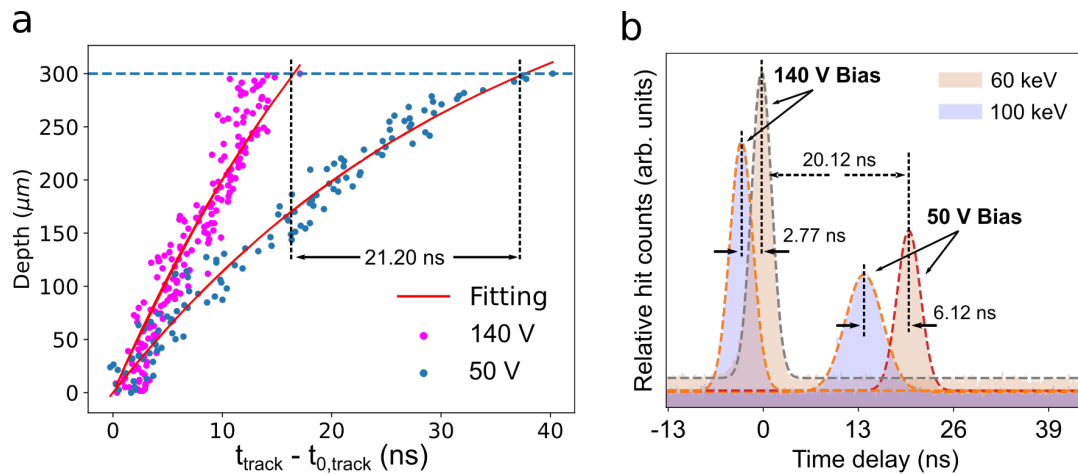


Figure 4.13 – (a) Analyse des trajectoires des muons pour deux polarisations distinctes du détecteur. Une polarisation plus élevée, engendrant ainsi un champ électrique plus fort, accélère la collecte des charges. La corrélation est établie en utilisant un modèle simple de dérive de charge [13]. (b) Corrélation temporelle entre électrons et photons en fonction de l'énergie des électrons et de la polarisation en tension du Timepix3. La réalisation de coïncidences photon-électron pour des énergie d'électrons incidents de 60 keV et 100 keV avec des tension d'accélération du détecteur de 50 V et 140 V est effectuée. Les électrons de 100 keV parviennent plus rapidement à l'ASIC, cependant, cela se fait au détriment d'une résolution temporelle moins précise. Réduire la polarisation du détecteur retarde l'arrivée des charges et détériore la résolution temporelle du détecteur [12].

probabilité d'interaction est maximale. L'utilisation d'outils Monte Carlo, tels que Geant4 [104], actuellement développés activement par le CERN, permet de simuler les interactions particule-matière pour le développement de détecteurs. Geant4 intègre des cadres plus récents qui permettent une simulation complète des détecteurs à pixels hybrides, incluant la dynamique de transport des charges, la réponse du préamplificateur ainsi que les valeurs attendues de ToA et ToT [105].

## 4.6 Coïncidence électron-photon

Nous allons maintenant aborder la technique de la coïncidence temporelle électron-photon à travers l'utilisation du Timepix3, une avancée pionnière dans le domaine au sein du LPS.

### 4.6.1 Concept CLE

La coïncidence électron-photon se produit lorsque la détection d'un photon et d'un électron se produit simultanément ou dans une fenêtre de temps très proche l'un de l'autre. Ces coïncidences se manifestent lors d'expériences où des particules chargées, telles que les électrons, interagissent avec un matériau et émettent des photons. Cette corrélation offre une étude dynamique des systèmes sous excitation.

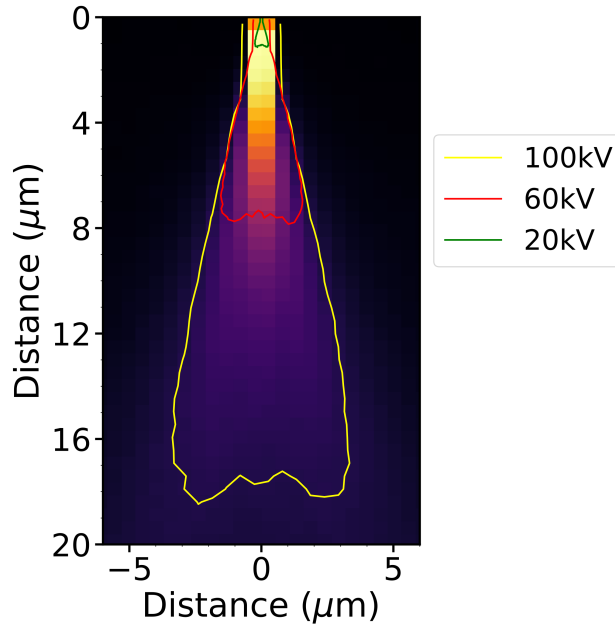


Figure 4.14 – Simulation (logiciel Casino CASINO [14]) de la zone d'interaction (poire d'excitation) au sein de la couche de silicium pour 3 différentes énergies d'électrons incidents (20, 60 et 100 keV).

Dans un microscope électronique à transmission en balayage (STEM) utilisant la cathodoluminescence pour mesurer la durée de vie, l'analyse des données repose souvent sur l'histogramme de coïncidence électron-photon. Cette distribution représente les délais entre les électrons transmis vers le détecteur Timepix3 et la détection des photons émis par un photomultiplicateur. Lorsqu'un électron excite un état électronique dans l'échantillon, cela déclenche l'émission de photons à des instants ultérieurs. En enregistrant ces délais entre les événements des électrons et l'émission photonique, l'histogramme de coïncidence peut révéler des informations sur la durée de vie de l'état excité. Pour estimer la durée de vie caractéristique de l'état excité, l'ajustement exponentiel est fréquemment utilisé. Cette méthode d'ajustement vise à trouver la valeur optimale de  $\tau$  dans une fonction exponentielle  $N(t) = N_0 \times e^{-\frac{t}{\tau}}$ , qui décrit la décroissance temporelle des événements de coïncidence. L'objectif est de minimiser la différence entre cette fonction exponentielle et les données expérimentales, permettant ainsi d'obtenir la durée de vie  $\tau$  de l'état excité. La valeur  $\tau$  ainsi déterminée représente le temps durant lequel l'état excité se désintègre, fournissant ainsi des informations cruciales sur les propriétés temporelles de l'échantillon étudié. Cette technique offre un moyen précieux d'évaluer la dynamique des matériaux à l'échelle nanométrique, permettant une meilleure compréhension de leurs comportements et de leurs propriétés. Après avoir étudié les délais de coïncidence électron-photon, il est important de noter que cette technique offre également une opportunité significative pour explorer l'énergie des électrons qui déclenchent l'émission de photons. L'application d'un filtrage temporel précis aux électrons détectés

permet non seulement d'analyser les intervalles de temps entre les interactions électroniques et les émissions photoniques, mais aussi d'ouvrir la voie à une étude approfondie du spectre d'absorption énergétique du système.

#### **4.6.2 Technique expérimental**

L'analyse du délai temporel entre l'excitation par les électrons et l'émission des photons peut être effectuée en utilisant le détecteur Timepix3 connecté aux événements associés aux photons, détectés par un photomultiplicateur (voir Figure 4.15a, schéma expérimental de la technique). Ce délai représente la durée de désexcitation, crucial pour comprendre les mécanismes de transition d'états excités vers des états fondamentaux. Le système de dispersion des électrons au sein du spectromètre, couplé au filtrage temporel, permet d'explorer précisément les sources d'absorption énergétique responsables de l'émission des photons (voir introduction 1.3). Cela offre une analyse fine des transitions énergétiques et des processus de désintégration dans l'échantillon, permettant d'identifier les mécanismes précis d'émission photonique (voir Figure 4.15b, illustration du filtrage pour l'étude des signaux coïncidents). Simultanément à l'acquisition des électrons transmis à travers l'échantillon, les photons émis sont dirigés vers un photomultiplicateur via un miroir parabolique [106]. Cet cheminement, relié au microscope par une fibre optique, transmet les photons détectés. Chaque détection génère un signal électrique impulsif acheminé électroniquement vers le connecteur TDC (Time-to-Digital Converter) du détecteur Timepix. Le Timepix3 enregistre ce signal avec une horloge absolue synchronisée avec les événements liés aux électrons, assurant ainsi une corrélation temporelle précise entre les données spatiales et temporelles des électrons et celles des photons.

Les données spatiales et temporelles des électrons, ainsi que les données temporelles des photons, sont ensuite transmises à l'ordinateur pour une analyse détaillée et une corrélation fine entre les événements électroniques et photoniques.

#### **4.6.3 Traitement de données d'acquisition 4D**

Grâce à un algorithme développé par Yves Auad en Rust, un langage de programmation, nous pouvons réaliser un filtrage précis des électrons coïncidant temporellement avec les photons, augmentant ainsi la complexité des données acquises à quatre dimensions. Chaque électron détecté est caractérisé par sa valeur énergétique, son délai par rapport au photon en coïncidence et sa position lors de l'interaction avec l'échantillon. Cette localisation spatiale est déduite des corrélations temporelles entre le balayage temporel et la détection, tel que détaillé dans la section précédente.

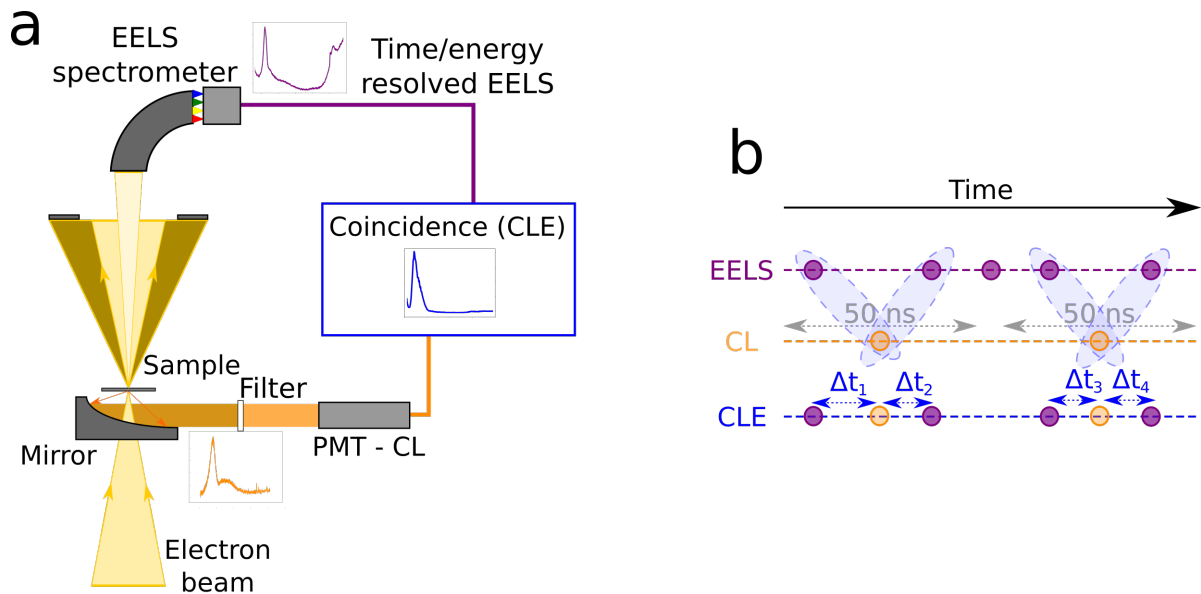


Figure 4.15 – Spectroscopie d’excitation de cathodoluminescence (CLE) dans un STEM (a) Schéma de la configuration expérimentale : Un faisceau d’électrons de 60 à 100 keV focalisé balaie le long de la surface d’un échantillon. Les événements de cathodoluminescence résolus dans le temps sont collectés via un miroir parabolique, filtrés, puis détectés à l’aide d’un PMT (Tube Photomultiplicateur). Les événements EELS résolus dans le temps sont enregistrés par un détecteur Timpepix3 après un spectromètre EELS. (b) Schéma illustrant la coïncidence temporelle entre électrons et photons, fondamentale pour la réalisation de la CLE (16). Les données temporelles des photons (orange) et électrons (violet), organisées en une liste ordonnée, servent à générer des spectres de coïncidence [11].

Pour minimiser la taille des fichiers d’acquisition, les données sont indexées au sein de fichiers binaires générés par le logiciel Rust. Chaque fichier binaire correspond à une liste spécifique représentant une dimension (énergie, temps ou espace). Par conséquent, plusieurs fichiers sont créés pour capturer les différentes dimensions étudiées. Chaque liste dans ces fichiers binaires stocke les données spécifiques de chaque électron détecté dans cette dimension. Ainsi, pour chaque électron, ses données correspondantes sont systématiquement positionnées aux mêmes emplacements à travers ces différentes dimensions, garantissant une cohérence dans l’enregistrement de ses caractéristiques temporelles, énergétiques et spatiales. Les données brutes font référence aux informations enregistrées dans ces listes binaires, comprenant les caractéristiques temporelles, énergétiques et spatiales de chaque électron détecté.

Nous utilisons Python en conjonction avec le package Hyperspy pour visualiser ces données. Des scripts spécifiques ont été développés pour reconstruire des spectres-images à partir de ces listes de données. Cependant, en raison de la taille considérable des données, notre capacité de traitement est limitée par la mémoire vive de l’ordinateur, nous contraignant à travailler en trois dimensions. Avant chaque visualisation, un filtrage et une moyenne des données sont nécessaires pour une dimension spécifique, comme illustré dans la Figure 4.16, en raison de la volumétrie des données hyperspectrales.

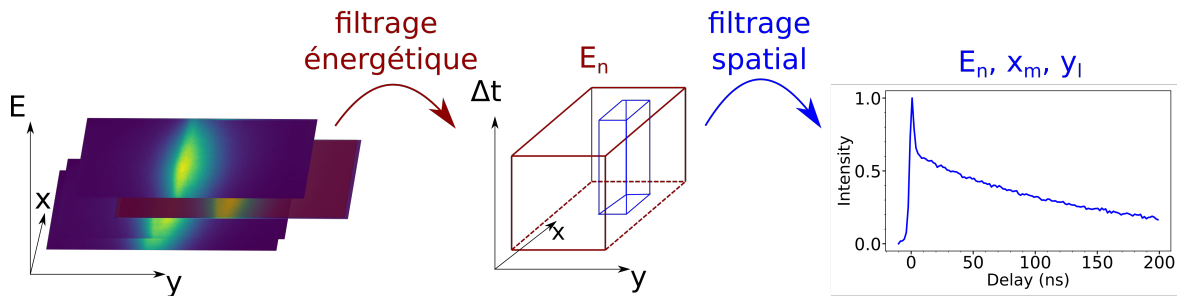


Figure 4.16 – Représentation des données en 4D : Les coordonnées spatiales sont étiquetées X et Y. Les cartographies d'intensité sont présentées sur la droite. Après un filtrage énergétique, une image spectrale est obtenue (représentée par un cube de données en 3D). Chaque pixel de la surface du cube permet d'accéder aux données temporelles, comme illustré par le délai temporel de coïncidence électron-photon sur la droite. Afin de visualiser ces données, une réduction dimensionnelle est nécessaire ; dans ce cas, la dimension liée à l'énergie a été supprimée, mais il aurait également été possible de supprimer celle liée au temps pour générer une image spectrale en fonction de l'énergie.

La Figure 4.16 expose le processus de filtrage employé pour visualiser les données temporelles associées à un pixel et une énergie spécifiques. Le premier filtrage s'applique directement aux données brutes stockées dans les listes binaires, représentant les données enregistrées pour chaque électron.

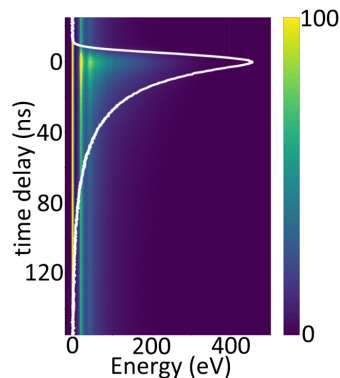


Figure 4.17 – Histogramme de coïncidence 2D représentant les interactions au sein d'un puits quantique de GaN. Cette visualisation met en évidence la relation temporelle en fonction de la perte d'énergie électronique, mais sans contrôler la dépendance spatiale.

Une méthode alternative consiste à appliquer un filtrage spécifique pour éliminer la dimension spatiale des données collectées, focalisant ainsi l'analyse sur la perte d'énergie des électrons en fonction du délai de coïncidence électron-photon. En retirant la dimension spatiale, chaque électron est étudié indépendamment de sa localisation dans l'échantillon. Cette approche permet une observation précise de l'évolution temporelle de l'énergie des électrons par rapport à l'émission de photons.

La Figure 4.17 illustre ce procédé de filtration où les dépendances spatiales sont exclues. Elle génère un histogramme 2D qui met en évidence la relation entre le délai électron-photon et l'énergie dissipée par chaque électron. Cette visualisation permet une analyse précise de la variation énergétique des électrons en fonction du temps de coïncidence avec l'émission de photons, offrant ainsi des informa-

tions essentielles sur les dynamiques observées au sein de l'échantillon. Les lignes intenses observées en fonction du temps correspondent au faisceau d'électrons n'ayant pas perdu d'énergie ainsi qu'aux plasmons de volume présents dans l'échantillon étudié. Malgré la coïncidence temporelle entre les électrons et les photons, il est important de noter que les électrons détectés ne sont pas systématiquement responsables de l'émission des photons, expliquant la présence des lignes intenses sur toute la plage temporelle acquise.

#### 4.6.4 Analyse et filtrage

##### Filtrage énergétique

Dans le cas des échantillons étudiés, un autre rayonnement non souhaité est également détecté. Un rayonnement nommé « rayonnement de transition » (TR) qui est émis lorsqu'un électron relativiste traverse une discontinuité diélectrique [107]. Afin de contextualiser son effet, nous avons appliqué la CLE sur des puits quantiques de GaN/AlN. Les puits quantiques de GaN/AlN émettent des photons inférieurs à 3eV.

Pour éviter la détection du rayonnement de transition, une solution serait d'utiliser un filtre optique avant le PMT. La gamme énergétique de ce rayonnement recouvre toutes les énergies d'émission au sein du puits quantique [16]. L'application d'un filtre optique ne permet pas de distinguer ces photons de ceux étudiés dans les puits quantiques. Son utilisation aurait donc un impact limité, se traduisant seulement par une légère diminution de l'intensité, tandis que la détection demeurerait présente dans la gamme des photons issus du puits quantique. Son émission dépend directement du faisceau incident, elle ne peut pas prendre son origine auprès de désexcitations secondaire au sein de l'échantillon. L'énergie perdue par un électron responsable du TR est nécessairement égale à l'énergie de celui-ci. Ainsi un électron ayant perdu une énergie en dehors de la plage détectable par le PMT ne sera jamais responsable du rayonnement de transition. En effet, de nombreux chemins de désexcitation peuvent avoir lieu au sein de l'échantillon avant la création d'une paire électron-trou (voire section 6.3). Un électron incident peut donc être indirectement responsable de la création d'une paire électron-trou conduisant à l'émission d'un photon. Ainsi, contrairement au rayonnement de transition, un électron ayant perdu une énergie en dehors de la plage détectable par le PMT peut être indirectement lié à l'émission d'un photon issu du puits quantique. Etudier le délai entre les photons émis et seulement les électrons ayant perdu une énergie différente de la gamme détectable du PMT permet de filtrer le pic de coïncidence lié au TR.

Un histogramme illustrant le délai entre un paquet d'électrons et un photon est présenté dans la



figure 4.18a. Pour une perspective différente, la figure 4.18b présente ce même histogramme sur une échelle logarithmique. Dans le premier cas, représenté par la courbe bleue, tous les électrons détectables ont été inclus. En revanche, la courbe rouge représente les électrons ayant perdu au moins 10 eV, suite à un filtrage énergétique réalisé numériquement à l'aide des données spectrales des électrons (voir section 4.6.3). Une diminution de l'intensité du pic est observée en raison du filtrage énergétique des électrons. En l'absence de filtre numérique, il est évident qu'une seule composante exponentielle décroissante ne suffit pas à ajuster la courbe. Cette constatation suggère la présence d'émissions distinctes, dont l'une d'entre elles est directement liée au rayonnement de transition (TR). En revanche, dans le cas de la courbe filtrée, où la contribution du TR n'est plus présente, l'ajustement par une unique composante exponentielle devient plus réaliste.

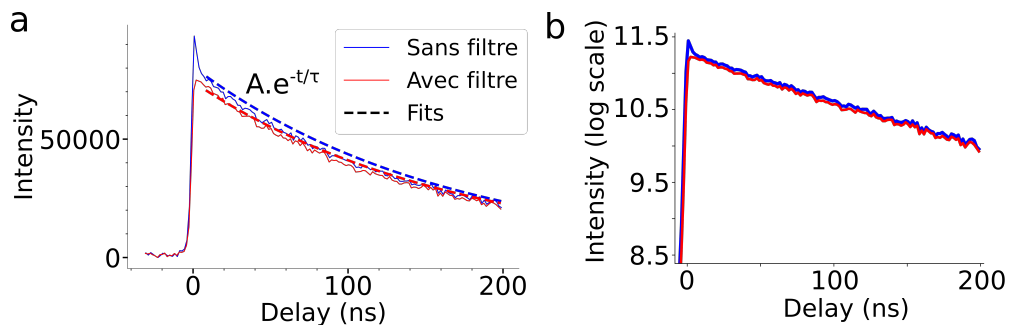


Figure 4.18 – Délai électron-photon dans un puits quantique avec et sans filtre énergétique, (a) Histogrammes d'intensité accompagné des fits par des exponentielles, (b) Histogrammes d'intensité présentée sur une échelle logarithmique.

L'intensité issue d'une émission suite à un processus de désexcitation, précédée d'une excitation, décroît temporellement de manière exponentielle [108]. On peut donc approximer la durée de vie d'une excitation par  $\tau$ , correspondant à la constante de temps de l'exponentielle décroissante montrée dans la Figure 4.18.

### Filtrage temporel

Dans le cadre de l'analyse de la spectroscopie d'excitation de cathodoluminescence (CLE), un filtre numérique a été instauré pour exclure la détection des électrons impliqués dans le rayonnement de transition. L'objectif fondamental de la CLE est d'étudier précisément l'énergie portée par ces électrons. Un triage temporel minutieux a ainsi été réalisé : les rayonnements de transition ont des délais très courts, de l'ordre de la subnanoseconde, tandis que les photons émis par les puits quantiques étudiés interviennent bien après, dépassant largement une dizaine de nanosecondes. En se focalisant exclusivement sur l'analyse des électrons détectés au moins 5 nanosecondes avant l'émission d'un photon, il est possible de garantir qu'aucun d'entre eux ne participe aux rayonnements de transition observés.

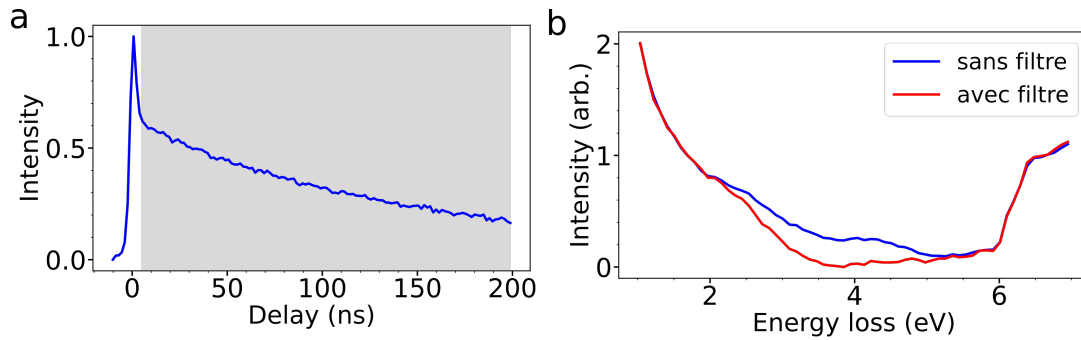


Figure 4.19 – Filtrage temporel. (a) Délai électron-photon dans un puits quantique. (b) Spectre EELS avec et sans filtre temporel.

La représentation de la différence engendrée par l'application d'un filtre temporel sur la CLE est illustrée dans la figure 4.19. La sous-figure 4.19a illustre le délai électron-photon au sein d'un puits quantique, dévoilant deux décroissances exponentielles distinctes. La première décroissance est rapide, associée au rayonnement de transition, tandis que la seconde, moins prompte, est liée aux photons émis par la recombinaison des paires électrons-trous dans le puits. Quant à la sous-figure 4.19b, elle représente le spectre EELS en coïncidence temporelle avec les photons. La courbe bleue révèle les électrons en coïncidence temporelle avec un photon dans une fenêtre de +/- 200 ns, tandis que la courbe rouge désigne les électrons détectés entre 200 et 5 ns avant l'émission d'un photon, se rapportant à la plage temporelle indiquée par la zone grisée de la figure 4.19a. Pour une comparaison plus précise des deux courbes, les intensités de la CLE ont été normalisées en fonction de l'intensité maximale à 6.5 eV et du minimum à 6 eV, améliorant ainsi la lisibilité visuelle de la comparaison.

Il est notable que la courbe bleue présente une intensité plus marquée entre 2 et 6 eV en l'absence de filtre temporel comparativement à sa présence. Cette augmentation de l'intensité de la CLE dans cette plage d'énergie est directement liée aux électrons détectés en corrélation temporelle avec le rayonnement de transition. Ainsi, l'utilisation du filtre temporel dans l'étude de la CLE nous permet de contourner la détection des électrons contribuant au rayonnement de transition. Dans la suite, tous les délais étudiés sont énergétiquement filtrés.

## Chapitre 5

# Propriétés optoélectroniques des nanomatériaux dans un STEM : hBN/TMD/hBN

J'ai personnellement effectué toutes les acquisitions spectrales présentées dans ce chapitre sur des échantillons que j'ai préparés moi-même 2.7. Cependant, il est essentiel de souligner que l'échantillon WS<sub>2</sub> a été préparé par Hae Yeon (MIT, USA).

### 5.1 Spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS)

L'étude des pertes d'énergie d'électrons traversant un échantillon est un moyen précieux pour explorer les différentes transitions à l'intérieur de celui-ci. À de faibles pertes d'énergie électronique (<3eV), il a été démontré que l'analyse du spectre d'absorption optique ressemble au spectre de pertes d'énergie des électrons [35]. L'épaisseur de l'échantillon est un paramètre essentiel pour étudier ces transitions. En réduisant cette épaisseur, on limite les interactions des électrons avec la matière, ce qui stabilise l'énergie des électrons et facilite l'interprétation des pertes d'énergie.

De plus, une faible épaisseur offre une meilleure résolution spatiale en concentrant l'interaction des électrons sur des zones spécifiques de l'échantillon. Cela permet une analyse plus détaillée des régions ciblées, fournissant ainsi des informations approfondies sur la structure atomique et la composition locale. Dans notre cas, l'épaisseur de notre échantillon (hBN/TMD/hBN) est inférieure à 30 nm, ce qui nous permet de contourner les limitations associées à des échantillons plus épais. Il a été observé que le

spectre EELS des TMDs peut être significativement influencé par la préparation de l'échantillon [35, 109]. De plus, une encapsulation dans des couches de hBN s'est avérée nécessaire pour améliorer l'efficacité de l'émission de cathodoluminescence (voir section 3.1.3). Nous avons donc mesuré, comme illustré dans la Figure 5.1b, le spectre EELS du MoSe<sub>2</sub> et du WS<sub>2</sub> encapsulés dans des couches de hBN. Ce spectre révèle la présence des excitons X<sub>A</sub> et X<sub>B</sub> associés aux transitions énergétiquement les plus faibles au point K du MoSe<sub>2</sub> (1.64 et 1.85 eV) et du WS<sub>2</sub> (2.04 et 2.44 eV), comme prédit théoriquement (section 3.1). La différence d'énergie entre les pics X<sub>A</sub> et X<sub>B</sub> est due au couplage spin-orbite, séparant l'énergie de cette transition en fonction du spin 5.1a. Dans une vallée donnée, les paires électron-trou créées par une absorption d'énergie X<sub>A</sub> ont une orientation de spin opposée à celles créées par une absorption d'énergie X<sub>B</sub>. La Figure montre que ce couplage spin-orbite est moins prononcé pour le MoSe<sub>2</sub> ( $\Delta_{SOC} = 210 \text{ meV}$ ) que pour le WS<sub>2</sub> ( $\Delta_{SOC} = 400 \text{ meV}$ ). X<sub>A</sub><sup>\*</sup> correspond au premier état excité de X<sub>A</sub>. Un troisième pic X<sub>C</sub> (2.67 eV et 2.90 eV pour le MoSe<sub>2</sub> et le WS<sub>2</sub>, respectivement) est également présent, correspondant à une autre transition en dehors de la vallée K. Cette transition représente l'énergie de transition la plus basse dans la structure de bande, en dehors de celles de la vallée K.

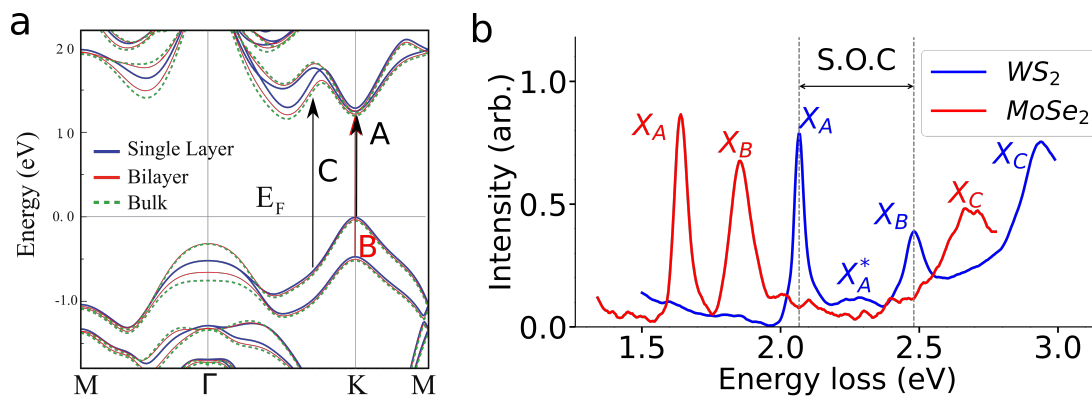


Figure 5.1 – (a) Calculs DFT des structures de bandes d'énergie du WS<sub>2</sub> en volume, en bicouche et en monocouche, indiquant la variation du point extrême par une flèche bleue. Reproduit de [15]. (b) Spectres EELS à faible perte d'énergie, acquis à 150K, du WS<sub>2</sub> (bleu) et du MoSe<sub>2</sub> (rouge) en monocouche, encapsulé dans du hBN, acquis au Chromatem. Les pics X<sub>A</sub>, X<sub>B</sub> et X<sub>C</sub> correspondent aux excitons formés aux positions A, B et C respectivement, comme illustré dans la sous-Figure (a).

## 5.2 Mécanisme de désexcitation et spectroscopie de cathodoluminescence

La Figure 5.2 expose les données optiques caractéristiques obtenues par cathodoluminescence et spectroscopie de perte d'énergie des électrons sur des monocouches de WS<sub>2</sub> et de MoSe<sub>2</sub> maintenues à 150K. La comparaison entre les données EELS et CL permet d'associer l'absorption énergétique à son

émission. Le pic de l'exciton  $X_A$  est identifiable aussi bien en émission qu'en absorption. Dans le contexte de nos échantillons, estimer le décalage Stokes entre l'absorption et l'émission de l'exciton  $X_A$  demeure complexe. L'étalonnage de l'incertitude de la mesure de dispersion EELS a révélé un taux d'erreur de 3% pour une plage de dispersion donnée. Cela entraîne une incertitude de mesure de l'énergie d'absorption de 60 meV, probablement supérieure au décalage énergétique lié à l'effet Stokes. Le pic  $X_B$  est seulement détectable en absorption et demeure invisible en CL. Bien que son émission soit envisageable, sa désexcitation favorise principalement la formation de l'exciton  $X_A$ . Un autre pic (5.2d) apparaît à une énergie plus basse et est attribué à l'émission d'un exciton chargé, le trion. Le trion est constitué de trois particules chargées, un exciton  $X_A$  associé à une charge supplémentaire, pouvant être soit un électron (trion négatif, noté  $X^-$ ), soit un trou (trion positif, noté  $X^+$ ). L'énergie de liaison des trions est estimée entre 20 et 30meV [110, 111]. Dans notre cas, nous observons un décalage de 35 meV entre l'exciton  $X_A$  et le trion  $X^-$ . Cependant, le pic du trion n'est observable que dans l'échantillon préparé par notre collaboratrice Hae Yeon (MIT, USA). Notre propre préparation d'échantillons n'a pas révélé la présence du trion. La formation du trion dépend fortement de son environnement. Par exemple, dans le cas d'un matériau dopé, un déséquilibre entre les charges négatives et positives peut se produire à l'équilibre, favorisant un taux de trions plus élevé lors d'excitations. Il est possible que notre protocole de préparation des TMD induise un dopage moindre. Un dernier pic très large apparaît dans le  $WS_2$  à 1.84 eV. Sa présence est intrigante et aucune explication physique n'a été avancée quant à sa manifestation. Ce pic est exclusivement observé dans le  $WS_2$  et aucune variation spatiale significative n'a été détectée. Ce pic n'est pas présent dans l'échantillon préparé par notre collaboratrice Hae Yeon en  $WS_2$ .

Finalement, il est à noter que le pic relatif à l'exciton  $X_A$  présente une largeur accrue en spectroscopie EELS par rapport à la cathodoluminescence, une caractéristique observée uniquement pour les échantillons que j'ai préparés. Toutefois, dans le cas de l'échantillon Hae Yeon, la largeur du pic de l'exciton  $X_A$  est approximativement similaire en spectroscopie EELS et en cathodoluminescence. Il est probable que lors de la préparation de l'hétérostructure, des défauts tels que des impuretés aient été introduits, impactant ainsi l'énergie d'absorption associée à l'exciton  $X_A$  mais ayant peu d'effet sur son émission.

### 5.3 Exploration spatiale des différentes sources d'émission

La haute résolution d'excitation à l'échelle nanométrique nous permet d'étudier de manière précise les émissions spatiales. L'environnement entourant la couche monomoléculaire encapsulée exerce une forte influence sur son comportement optique. La cartographie illustrée dans la Figure 5.3c-d présente l'amplitude d'émission de l'exciton et du trion, complétée par un spectre EELS moyen d'une zone simi-

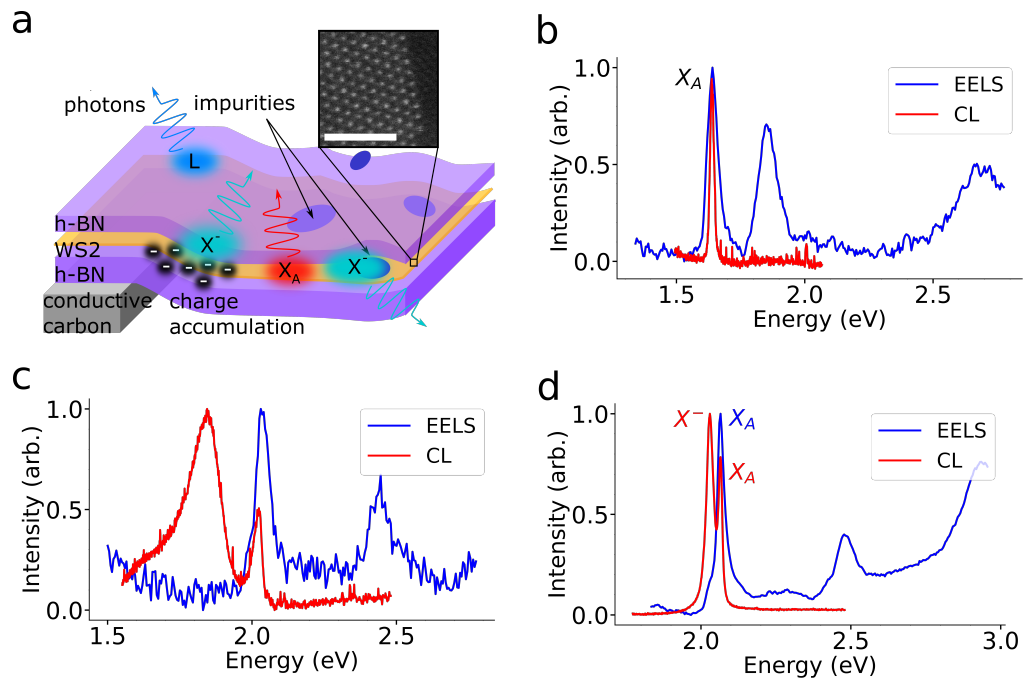


Figure 5.2 – Exploration nanométrique de l’optique des monocouches encapsulées dans du hBN. (a) Représentation des principaux résultats obtenus pour un TMD encapsulé : les excitons  $X_A$  (en rouge), les trions  $X^-$  et les émissions localisées L, non étudiées ici. L’encart présente une image à résolution atomique d’une monocouche de  $WS_2$ . Reproduit de [4]. (b-d) Spectres caractéristiques de perte d’énergie des électrons (EELS en bleu) et de cathodoluminescence (CL en rouge) pour les monocouches de TMD encapsulées, acquies à 150 K, telles que hBN/MoSe<sub>2</sub>/hBN (b), et hBN/WS<sub>2</sub>/hBN préparées au LPS (c) et préparées par notre collaboratrice Hae Yeon (d). Les pics  $X_A$  et  $X_B$  sont identifiés dans chaque spectre.

laire. Un ajustement par des courbes lorentziennes a été effectué préalablement pour chaque ensemble de données spatiales. L’image ADF de la zone étudiée (5.3b) révèle une variation environnementale probablement induite lors de la préparation. Cette préparation génère des contraintes qui ne se limitent pas à une déformation uniaxiale ou biaxiale, mais peuvent affecter la structure de bande effective à ces sites spécifiques. L’épaisseur de la zone impactée par ces contraintes peut expliquer la variation de contraste observée dans l’image ADF. Des variations d’intensité d’émission correspondant à l’exciton et au trion sont également notées. Ces variations sont cohérentes avec les fluctuations d’intensité observées dans l’image ADF. Il est donc envisageable que les déformations des couches aient un impact sur l’intensité d’émission de l’exciton et du trion.

## 5.4 Conclusion

Ainsi, grâce à l’application de la spectroscopie EELS aux monocouches de TMDs, nous avons exploré les absorptions énergétiques au sein de ces matériaux. L’identification des excitons  $X_A$ ,  $X_B$  et  $X_C$  a confirmé les prédictions de la structure de bande calculée (voir section 3.2.1). Une comparaison des

spectres EELS entre différentes monocouches de TMDs encapsulées dans des couches de hBN a été réalisée. Cette étude a été complétée par la spectroscopie de cathodoluminescence, révélant l'émission des photons issus de la désexcitation des excitons  $X_A$  et des trions  $X^-$ . La spectroscopie de cathodoluminescence intégrée au STEM a permis une analyse à l'échelle nanométrique des variations d'émission des photons. Les cartographies ont mis en évidence une corrélation inverse entre la diminution de l'intensité d'émission de l'exciton  $X_A$ , lors d'une variation spatiale de la sonde excitante, et l'augmentation simultanée de l'intensité d'émission du trion  $X^-$ , et réciproquement. Le but serait d'appliquer la technique de la CLE sur les monocouches de TMDs afin de mieux comprendre les voies de désexcitation conduisant à l'émission de l'exciton  $X_A$  et du trion  $X^-$ . La spectroscopie EELS, appliquée aux monocouches de TMDs, a été cruciale pour nous familiariser avec la CLE. En effet, la maîtrise de la spectroscopie EELS est impérative pour la manipulation réussie de la CLE. Comme discuté dans le chapitre 5, l'intensité du signal de la CLE dépend du taux de photons détectés. Étant donné que la construction de la CLE nécessite la détection d'un photon en coïncidence avec un électron, le signal dépend directement du taux de photons détectés.

En raison du taux d'émission nettement plus élevé au sein des puits quantiques de GaN/AlN par rapport aux hétérostructures hBN/TMD/hBN, notre choix initial s'est orienté vers une première application de CLE sur les puits quantiques GaN/AlN. Par ailleurs, l'attrait physique et les nombreuses applications potentielles de ces matériaux nitrures d'élément III en faible dimension en font des candidats privilégiés, comme détaillé dans la section 1.1.2.

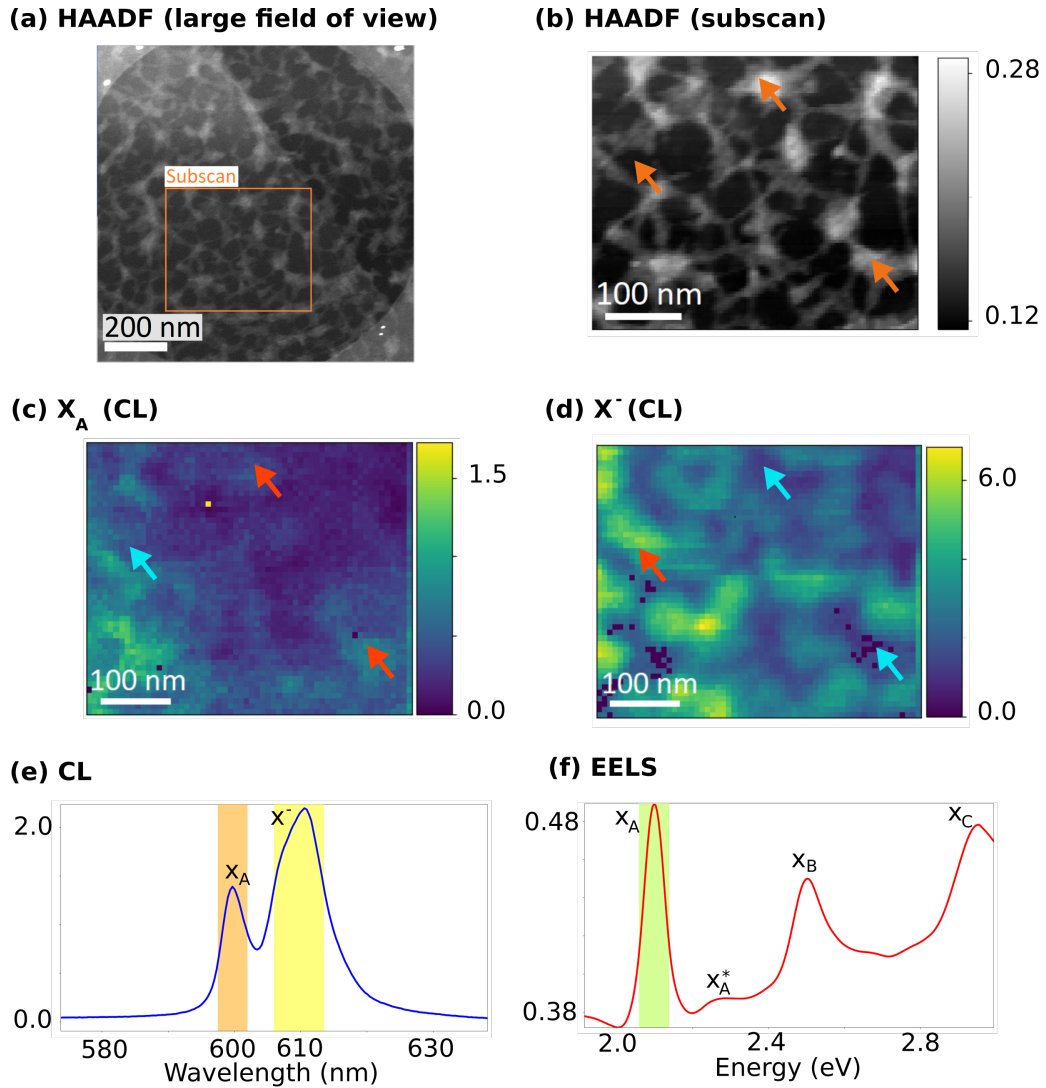


Figure 5.3 – Caractérisation par CL et EELS d'une zone hétérogène dans la structure hBN/WS<sub>2</sub>/hBN, acquis à 150 K : (a) Image HAADF offrant une vue étendue. (b) Image HAADF de la zone où les données spectrales CL ont été recueillies. (c-d) Cartographie d'intensité (CL) des excitons  $X_A$  et des trions  $X_B^-$ . (e) Spectre moyen de CL d'une zone du TMD mettant en évidence l'émission de l'exciton  $X_A$  et du trion  $X^-$ . (f) Spectre moyen obtenu par EELS (sur une zone similaire), illustrant l'absorption énergétique conduisant à la formation des excitons  $X_A$ ,  $X_B$ , et  $X_C$ , ainsi que le premier état excité de  $X_A$  désigné comme  $X_A^*$ .



## Chapitre 6

# Investigation des chemins de désexcitation dans les puits quantiques GaN/AlN

### 6.1 Introduction

L'intérêt porté aux propriétés optoélectroniques de ces matériaux, leur efficacité d'émission, ainsi que leur faible dimension, a motivé notre choix de privilégier l'exploration des puits quantiques GaN au sein des nanofils d'AlN. La première étude, réalisée en 2011 par Luiz Zagonel [112], a appliqué la cathodoluminescence résolue nanométriquement au sein d'un microscope électronique à transmission (STEM) pour explorer ces puits quantiques. Ma première étude s'est concentrée sur le délai entre la détection des électrons et la détection des photons (voir section 6.2). Ce délai correspond au temps écoulé entre l'excitation et l'émission. Ensuite, Je me suis penché sur les divers canaux de désexcitation du système, entraînant l'émission d'un photon (voir section 6.3). Cette analyse a été réalisée dans le contexte d'une étude énergétique visant à évaluer l'efficacité d'émission des électrons interagissant avec le système et conduisant à l'émission d'un photon.

Toutes les données expérimentales présentées dans ce chapitre ont été collectées par mes soins. Quant à la préparation des échantillons et aux simulations, celles-ci ont été réalisées par Elçin Akar et Eva Monroy (CEA-Irig, Grenoble).

## 6.2 Cathodoluminescence et coïncidence temporelle électron-photon

Dans cette section, notre exploration approfondie se concentre sur la détermination du délai entre la détection des électrons et l'émission des photons. Cette analyse minutieuse a été réalisée sous deux intensités de courant distinctes, visant à comprendre comment cette durée de vie évolue en fonction de ces variations d'intensité. Comment se manifeste cette évolution temporelle, et de quelle manière est-elle corrélée à l'énergie d'émission des photons? Ces questions, centrales dans notre démarche, ont initié notre analyse approfondie.

Dans un premier temps, notre attention s'est portée sur la compréhension du lien entre l'évolution de l'écrantage du champ au sein des puits et la variation de la durée de vie. Comment ces deux paramètres interagissent-ils et influencent-ils mutuellement l'étendue du délai entre la détection et l'émission de photons?

Dans un second temps, notre investigation se porte sur la compréhension de la migration des charges des barrières au puits par le biais d'une analyse de la durée de vie et de l'énergie d'émission résolue spatialement. Quels mécanismes régissent ces variations temporelles et énergétiques lors d'une excitation au sein des barrières et radialement au sein du puits? Ces interrogations guident notre analyse spatiale, révélant les subtilités temporelles et énergétiques, établissant des liens significatifs et exposant les raisons théoriques sous-jacentes à travers de simulations du système.

### 6.2.1 Courant d'excitation - écrantage du champ interne

Il a été expérimentalement démontré que le champ électrique présent au sein du nanofil (section 3.2.2.1) influence l'amplitude et l'énergie d'émission dans le puits [113]. Notre première étape consiste à mettre en évidence une corrélation entre l'énergie d'émission, la durée de vie, et l'évolution de ces deux paramètres en fonction du nombre de charges présentes dans le puits.

Ainsi, nous avons initialement focalisé notre étude sur l'histogramme temporel des électrons précédant l'émission de photons (Figure 6.1a) et sur le spectre d'émission de ces photons (Figure 6.1b) pour deux courants distincts (2 pA et 9 pA) au sein du puits. L'analyse du délai a été rendue possible grâce à la création de l'histogramme représentant les événements des électrons interagissant avec l'échantillon (voir section 4.6.2). Les Figures 6.1c et d illustrent les simulations des bandes de conduction et de valence effectuées par Elçin Akar au sein du CEA de Grenoble, spécifiquement pour le système en question. Ces simulations ont été élaborées en tenant compte des caractéristiques du nanofil, telles que son diamètre ou la taille du puits, correspondant exactement à celles utilisées expérimentalement. De plus, ces simulations ont été réalisées pour deux niveaux de dopage distincts, lesquels traduisent la dépendance du

niveau d'excitation. L'intensité d'excitation conduit indirectement à une variation du dopage, influençant ainsi les propriétés du système étudié. Cependant, il convient de noter que le dopage et le photodopage ne sont pas identiques. Nous supposons seulement que les effets d'un dopage élevé sont approximativement similaires à ceux d'un photodopage élevé. Il est à noter que les motifs circulaires rouges ont été ajoutés aux graphiques associés aux simulations pour représenter les charges présentes au sein du puits. De plus, les fonctions d'ondes associées aux électrons (motifs avec un fond) et aux trous (motifs sans fond) sont représentées par des ellipses en pointillés. Le recouvrement de la fonction d'onde d'un électron et d'un trou est symbolisé par une couleur unie grise.

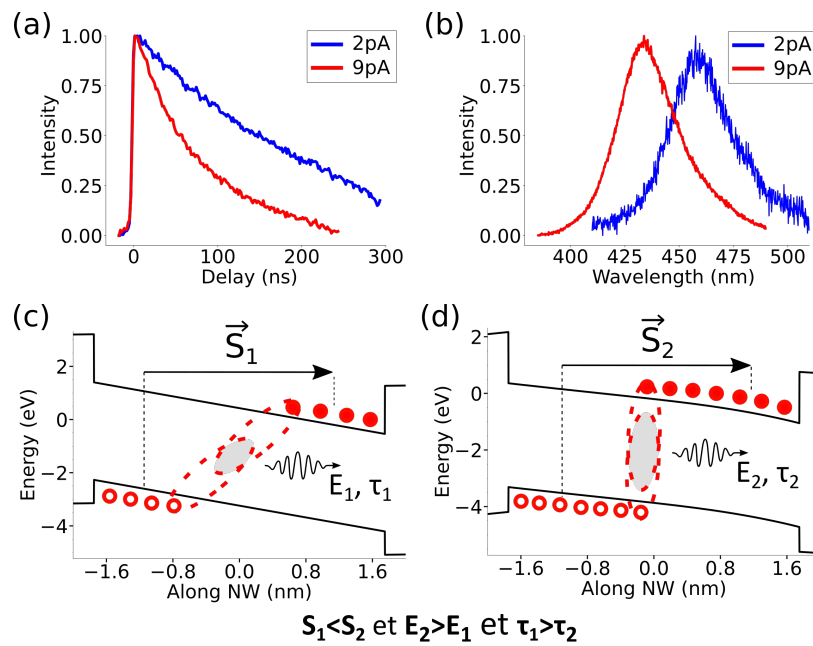


Figure 6.1 – Influence de l'occupation du puits quantique par des charges sur la durée de vie et l'énergie d'émission. (a) Histogramme illustrant le délai entre les paquets d'électrons et les photons pour une excitation de 2 pA (bleu) et 9 pA (rouge), acquis à 150 K, au sein du puits quantique. (b) Spectre de cathodoluminescence du puits quantique à 2 pA et à 9 pA, acquis à 150 K. (c-d) Simulation des bandes de conduction et de valence au sein du puits quantique pour un dopage de  $0.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour le (c) et  $10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour le (d). Les motifs circulaires avec et sans fond représentent les électrons et les trous occupant le puits. Les ellipses servent de repères visuels pour représenter le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous.  $S_1$  et  $S_2$  représentent l'amplitude de l'écrantage du champ,  $E_1$  et  $E_2$  correspondent à l'énergie du photon émis, tandis que  $\tau_1$  et  $\tau_2$  correspondent à la durée de vie de la paire électron-trou.

La décroissance de la courbe (Figure 6.1a) est étroitement liée à la durée de vie de l'état excité menant à l'émission du photon. Cette décroissance est nettement plus marquée à 9 pA qu'à 2 pA, suggérant une durée de vie plus courte à 9 pA qu'à 2 pA. Dans un environnement à excitation intense, la paire électron-trou, responsable de l'émission du photon, présente ainsi une durée de vie plus brève que dans un système à faible intensité d'excitation. Par ailleurs, selon la Figure 6.1b, l'énergie d'émission du puits quantique est supérieure à fort courant par rapport à celle enregistrée à faible courant. Cette

augmentation de l'énergie d'émission en fonction du courant avait déjà été observée dans les travaux antérieurs de Luiz Zagonel [10], qui avait expliqué cet effet par l'écrantage du champ en fonction du courant. De manière plus étendue, nous observons l'impact de cet écrantage non seulement sur la variation de l'énergie d'émission, mais également sur la durée de vie. Jusqu'à présent, cette influence sur la durée de vie n'avait pas été démontrée. Les modèles présentés dans la Figure 6.1c et d apportent une compréhension approfondie de l'origine de cette corrélation, où un faible dopage correspondrait au cas d'un faible courant d'excitation, tandis qu'un dopage élevé serait associé à un courant d'excitation élevé. À faibles courants d'excitation, les électrons et les trous restent dans leur état excité avant de se recombiner, une extension induite par l'effet Stark au sein du puits, comme illustré dans la Figure 6.1c. L'effet Stark induit une délocalisation spatiale des électrons par rapport aux trous, résultant de leur quête d'optimisation énergétique au sein de leur bande respective. Cette délocalisation restreint le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous, prolongeant ainsi la durée de vie des paires électron-trou [114–118].

L'effet Stark, impliquant une inclinaison des bandes de valence et de conduction, favorise la minimisation de la différence d'énergie entre les extrêmes de ces bandes, se traduisant par une diminution de la transition optique. À des niveaux élevés de courant d'excitation, indiqués par les courbes rouges dans la Figure 6.1a et b, un grand nombre de charges occupent le puits quantique (Figure 6.1d), créant un champ électrostatique significatif entre les électrons et les trous. Cette force coulombienne entraîne un écrantage du champ interne du puits quantique, comme illustré dans la Figure 6.1c et d par les vecteurs  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ . L'effet d'écrantage induit une redistribution spatiale des charges en raison de la réduction du champ électrique global, facilitant ainsi un recouvrement plus significatif des fonctions d'onde entre électrons et trous. L'évolution du champ électrique global au sein du puits, influencé par l'écrantage en fonction du dopage, a été simulée par Elçin Akar et est illustrée dans la Figure 6.2.

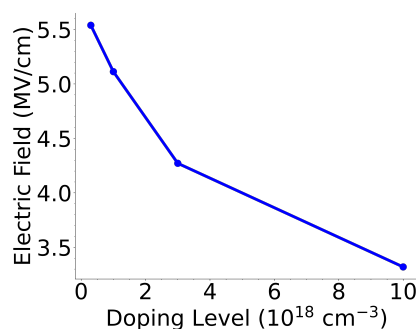


Figure 6.2 – Simulation de l'évolution du champ électrique total dans le puits quantique GaN/AlN en fonction du niveau de dopage, réalisée par Elçin Akar

Ainsi les variations de la durée de vie et de l'énergie d'émission en fonction du courant d'excitation

découlent de l'effet d'écrantage du champ électrique, lequel est directement influencé par le taux de charges présentes au sein du puits quantique.

## **6.2.2 Diffusion des charges au sein des barrière et écrantage du champ interne**

Dans le cadre des excitations à l'intérieur des barrières, nous examinerons l'impact du champ électrique sur la migration des charges de la barrière vers le puits. Cette analyse se focalisera particulièrement sur les répercussions de l'effet Stark, induit de manière indirecte par la présence du champ électrique intrinsèque au sein de la barrière.

Dans un second volet, nous explorerons les effets lors d'une excitation résolue radialement au sein du puits quantique.

### **6.2.2.1 Etude longitudinale du nanofil**

Pour appréhender de manière approfondie les résultats expérimentaux, nous commencerons par chercher à anticiper ces résultats au moyen de prédictions théoriques basées sur des simulations théoriques.

#### **Prédictions théoriques**

La migration des charges de la barrière au puits dépend étroitement de la structure de bande de conduction et de valence. Dans le cadre de notre étude expérimentale, nous avons examiné cette migration pour deux courants d'excitation distincts. Afin de mieux appréhender les résultats obtenus, nous commencerons par présenter la structure de bande au sein des barrières en fonction du dopage.

La Figure 6.3, issue des simulations de bandes de conduction et de valence, vise à clarifier les répercussions du champ électrique global lors d'un dopage au sein des barrières. Le champ électrique intrinsèque induit un effet Stark, entraînant une inclinaison des bandes de valence et de conduction au sein des barrières. Ce champ électrique intrinsèque provoque un déplacement global des charges dans la barrière, et la direction du champ détermine le sens dans lequel les charges dériveront. Pour un dopage faible (courbe bleue), l'effet anticipé se manifeste par une inclinaison ascendante des bandes de valence et de conduction en direction du champ électrique. En revanche, pour un dopage élevé (courbe rouge), des variations marquées par rapport au cas de dopage faible sont observées, résultant des charges présentes dans les barrières. Afin de comprendre leur impact, j'ai incorporé les motifs correspondant aux électrons et trous ainsi que leur tendance à dériver en fonction des bandes. Dans un souci de clarté visuelle, j'ai limité la représentation des électrons et des trous seulement dans les barrières. Étant donné

que la courbe rouge reflète l'effet d'un dopage élevé, j'ai inclus les charges dans la courbe bleue où leur effet n'est pas encore apparent, permettant de comprendre la tendance de dérive des charges précédant leurs effets.

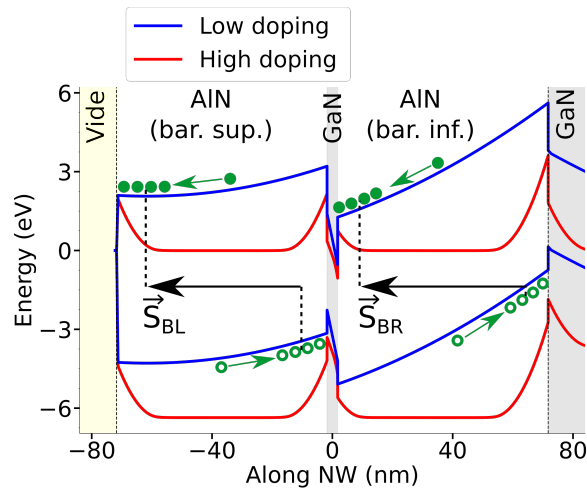


Figure 6.3 – Simulation des bandes de conduction et de valence le long des barrières pour un dopage de  $0.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  (en bleu) et  $10 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  (en rouge). Les motifs circulaires verts, ajoutés aux simulations avec et sans fond, représentent respectivement les électrons et les trous. Les vecteurs  $\vec{S}_{BL}$  et  $\vec{S}_{BR}$  symbolisent l'écrantage généré dans la barrière supérieure, ainsi que dans la barrière inférieure par l'ensemble des trous et des électrons, les occupant.

En raison du champ électrique caractéristique des hétérostructures de nitrure III polarisé, les électrons et trous subissent une délocalisation spatiale, induisant un écrantage du champ électrique au sein des barrières.

Nous avons comparé l'impact sur le puits quantique lors d'une excitation dans la barrière inférieure par rapport à une excitation dans la barrière supérieure. Cette comparaison a été réalisée à la fois pour un dopage élevé et un dopage faible. Comme détaillé dans la section précédente, les effets anticipés, tels que la valeur de l'énergie de recombinaison électron-trou et le taux de recouvrement des fonctions d'onde, dépendent du niveau de présence des électrons et des trous au sein du puits. Afin de prédire ces effets, il est essentiel d'anticiper en premier lieu la tendance de ces charges à migrer ou non vers le puits en fonction de l'excitation au sein des barrières. La Figure 6.4 vise à illustrer ces prédictions théoriques à travers les simulations des niveaux de bandes de valence et de conduction réalisées par notre collaboratrice Elçin Akar.

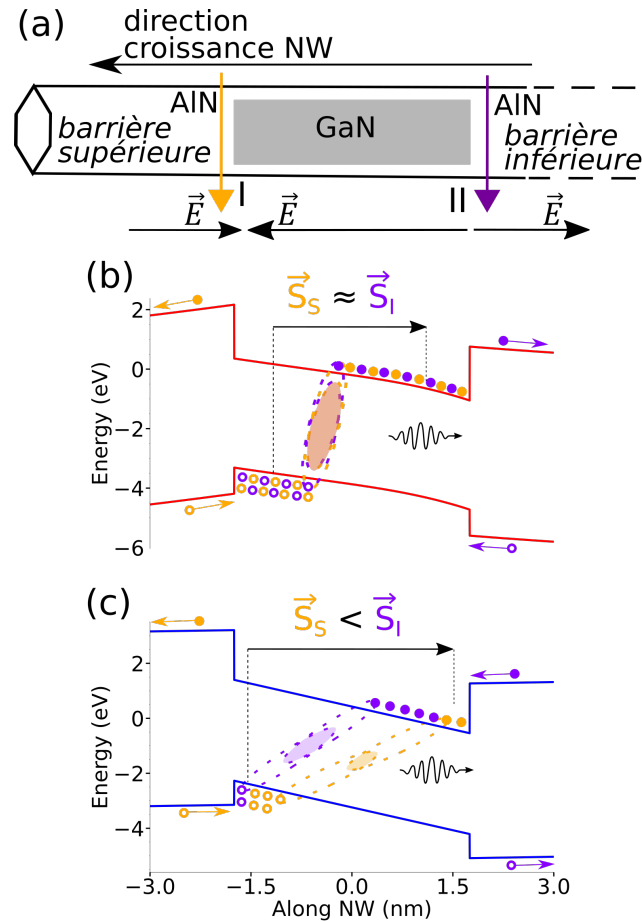


Figure 6.4 – Impact de l'écrantage électrique dans le puits quantique, lié à la migration des charges générées lors de l'excitation au sein des barrières. (a) Schéma illustrant le nanofil AlN et le puits quantique GaN pour une excitation dans la barrière supérieure (flèche orange) et une excitation dans la barrière inférieure (flèche violette). (b-c) Simulations des bandes de conduction et de valence, effectuées par notre collaboratrice Elçin Akar, à l'intérieur du puits quantique ainsi que dans les barrières environnantes, pour un dopage de  $10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (en rouge) et un dopage de  $0.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (en bleu). Des motifs circulaires représentant les électrons et trous, avec ou sans fond, ont été incorporés aux simulations. Les motifs oranges illustrent les charges générées par une excitation dans la barrière supérieure, tandis que les motifs violets représentent celles générées par une excitation dans la barrière inférieure. Les ellipses en pointillés symbolisent les fonctions d'onde de l'électron et du trou responsables de l'émission, avec une zone ombrée indiquant leur recouvrement.  $S_S$  et  $S_I$  dénotent l'amplitude de l'écrantage au sein du puits pour une excitation dans la barrière supérieure et une excitation dans la barrière inférieure, respectivement.

Étant donné que la migration des charges vers le puits dépend de leur mobilité, l'inclinaison des bandes où se trouvent les charges permet d'expliquer la direction dans laquelle les charges auraient tendance à dériver et ainsi de déduire leur tendance à migrer ou non vers le puits. Pour le cas d'un dopage élevé, les simulations (6.4b) montrent que l'inclinaison des bandes des deux barrières environnantes au puits est ascendante vers le puits. Ainsi, la direction de migration des charges par rapport au puits sera approximativement identique pour le cas d'une excitation dans la barrière supérieure et dans la barrière inférieure. En revanche, cette tendance évolue à mesure que le dopage diminue. Les

simulations pour un dopage faible (6.4a) montrent que l'inclinaison des bandes par rapport au puits au sein des barrières s'inversent d'une barrière à l'autre. Dans cette configuration de faible dopage, les trous présents dans la barrière supérieure auront tendance à dériver vers le puits et les électrons auront tendance à dériver dans la direction opposée au puits. Dans la barrière inférieure, cette tendance s'inverse : les électrons ont tendance à dériver vers le puits, alors que les trous ont tendance à dériver dans la direction opposée. Ainsi, une excitation dans la barrière inférieure conduit à une occupation de plus d'électrons que de trous dans le puits, tandis qu'une excitation dans la barrière supérieure conduit à une occupation de plus de trous que d'électrons dans le puits.

### Résultats expérimentaux

La Figure 6.5 expose les résultats obtenus à partir de l'analyse de données issues d'une acquisition tri-dimensionnelle spatio-temporelle filtrée énergétiquement (voir section 4.6.4), ainsi que d'une autre acquisition indépendante à caractère spatio-énergétique (voir section 2.6). Nous avons examiné l'évolution de la durée de vie le long du nanofil (Figure 6.5b) et radialement le long du puits (Figure 6.5c). Cette étude, résolue spatialement pour deux courants d'excitation différents (représentés par des motifs circulaires et triangulaires), intègre des résultats de cathodoluminescence en bleu dans la Figure 6.5(b-c) pour confirmer les données temporelles (en rouge). La collecte de données énergétiques (section 2.5.2) et temporelles (section 4.6.2) des photons a nécessité deux expériences indépendantes.

La Figure 6.5d offre une analyse de la durée de vie des photons en fonction de leur énergie pour diverses positions d'excitation le long du nanofil. Il est impossible d'obtenir simultanément la durée de vie et l'énergie de chaque photon émis individuellement. Toutefois, une corrélation spatiale entre les acquisitions spatio-temporelles et spatio-énergétiques a permis de déduire la durée de vie moyenne des photons en fonction de leur énergie d'émission. La stabilité temporelle du système étudié et ses faibles effets de dégradation sous l'impact d'un faisceau d'électrons accéléré à 60 keV implique que la durée de vie et l'énergie d'émission n'ont pas évolué entre les deux acquisitions [119]. Néanmoins, la résolution temporelle et énergétique de cette étude est restreinte par la résolution spatiale de l'excitation. En effet, les données peuvent présenter des variations allant jusqu'à 13 ns/nm sur le plan temporel et 10 meV/nm sur le plan énergétique. La résolution spatiale se révèle cruciale pour explorer la relation entre la durée de vie et l'énergie d'émission. Cette étude au sein des puits quantiques, combinant les techniques de cathodoluminescence et de coïncidence temporelle excitation-émission, n'aurait pas été possible avec une excitation optique en raison des limitations de résolution spatiale de la sonde d'excitation.

Afin d'estimer la durée de vie le long du nanofil, une procédure de régression exponentielle décroissante a été réalisée pour chaque pixel le long du nanofil. Les paramètres du modèle d'ajustement étaient



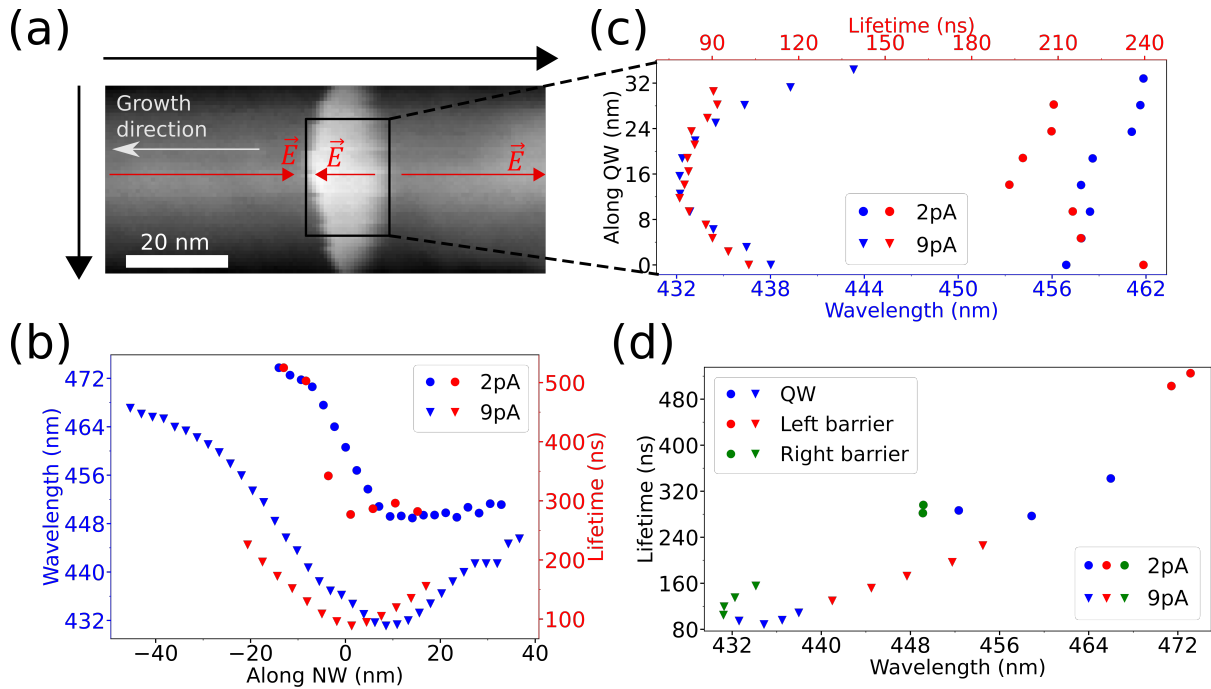


Figure 6.5 – Analyse de la durée de vie des photons et de leur énergie associée résolus spatialement. (a) Image ADF illustrant le puits quantique et ses barrières environnantes. Le champ  $\vec{E}$  représente le champ électrique intrinsèque au nanofil. (b-c) Représentation de la durée de vie (en rouge) et de l'énergie d'émission associée (en bleu) le long du nanofil pour des courants d'excitation de 2 pA (motifs triangulaires) et 9 pA (motifs circulaires). (c) Durée de vie (en rouge) et énergie d'émission associée en fonction de la position radiale au sein du puits. (d) Variation de la durée de vie en fonction de l'énergie d'émission via une corrélation spatiale. Les motifs rouges ont été capturés dans la barrière supérieure, entre 18 et 9 nm et entre 21 et 8 nm par rapport au centre du puits à 2 et 9 pA. Les motifs verts ont été acquis dans la barrière inférieure, entre 8 et 15 nm et entre 8 et 17 nm par rapport au centre du puits à 2 et 9 pA. Les motifs bleus ont été acquis dans le puits quantique à  $\pm 6$  nm. Toutes les données ont été acquises à 150 K.

la valeur de  $\tau$ , représentant la durée de vie, ainsi que l'amplitude de l'exponentielle (voire section 4.18). Pour les données de cathodoluminescence, une approche gaussienne a été employée, utilisant l'amplitude, la largeur à mi-hauteur et la position du pic comme variables. La figure 6.6 illustre justement les procédures de régression appliquées aux données de cathodoluminescence et de durée de vie.

L'évolution de la durée de vie des photons émis montre une tendance à la diminution, tandis que l'énergie d'émission présente une tendance à l'augmentation avec l'augmentation du courant d'excitation (voire Figures 6.5, 6.7 et 6.8). Les données indiquent également que l'énergie d'émission tend à décroître à mesure que l'on s'éloigne du puits, le long des barrières, corroborant les observations antérieures de Luiz Zagonel [10]. De plus, une augmentation de la durée de vie est observée en s'éloignant du puits, le long des barrières, un phénomène qui n'avait jusqu'à présent pas été enregistré. À l'intérieur du puits quantique, la durée de vie atteint son minimum, signalant un écrantage de champ maximal lors d'une excitation dans cette zone spécifique parce qu'on a créé plus de paires électron-trou.

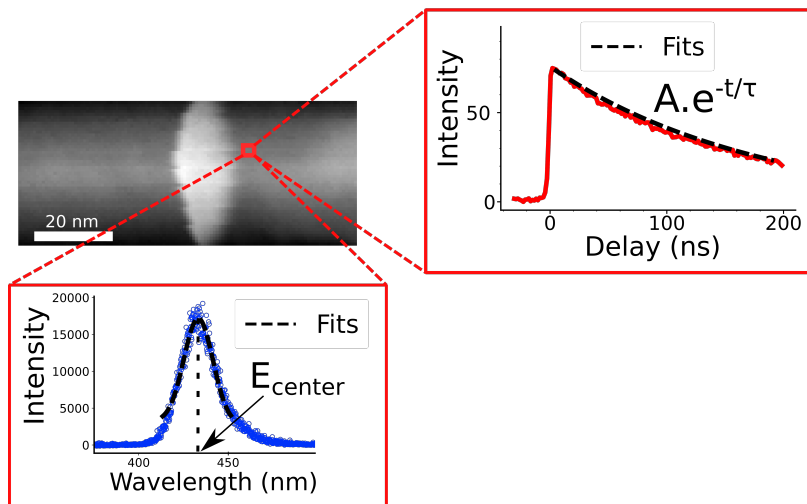


Figure 6.6 – Image ADF d’un nanofil AlN/GaN et données associé à un pixel spatial acquis. À droite : ajustement par une fonction exponentielle décroissante de l’histogramme d’intensité en fonction du délai électron-photon. En bas à gauche : ajustement par une fonction gaussienne du spectre de cathodoluminescence.

L’analyse révèle une différence d’évolution de la durée de vie et de l’énergie d’émission le long du nanofil entre les faibles et forts courants. En observant les données relatives aux faibles courants d’excitation, on note une augmentation significative de la durée de vie accompagnée d’une diminution de l’énergie d’émission le long de la barrière supérieure. En revanche, la durée de vie et l’énergie d’émission évoluent significativement moins le long de la barrière inférieure que dans la barrière supérieure.

À courant faible, lors d’une excitation dans la barrière inférieure, les trous créés ont tendance à dériver en direction opposée au puits, tandis que les électrons tendent à migrer vers le puits, induisant ainsi une augmentation de leur présence dans cette zone (voir Figure 6.4c). En revanche, lors d’une excitation dans la barrière supérieure, les trous ont tendance à migrer vers le puits, tandis que les électrons dérivent en direction opposée, réduisant ainsi leur concentration dans celui-ci. On observe à courant faible, une énergie d’émission plus élevée lors d’une excitation dans la barrière inférieure que lors d’une excitation dans la barrière supérieure. De plus, la durée de vie est plus courte lors d’une excitation dans la barrière inférieure que dans la barrière supérieure. Cette constatation a été faite sur trois nanofils (Figures 6.5, 6.7 et 6.8), et pour chacun d’eux, la tendance observée conforte notre modèle basé sur l’analyse de l’énergie d’émission et de la durée de vie.

Avec l’augmentation du courant, comme le montrent les motifs triangulaires dans la Figure 6.4b, on observe une diminution de la dissymétrie entre les deux barrières dans l’évolution des courbes de l’énergie d’émission et de la durée de vie.

La transition des données d’une asymétrie vers une symétrie entre les barrières en fonction du cou-

rant est associée à l'évolution des inclinaisons des bandes de conduction et de valence. À mesure que le dopage augmente, ces inclinaisons suivent une trajectoire de l'asymétrie vers la symétrie par rapport au puits. Ainsi, à un courant élevé, les tendances des électrons et des trous à migrer vers le puits deviennent plus similaires d'une barrière à l'autre par rapport au puits que dans le cas d'un courant d'excitation plus faible.

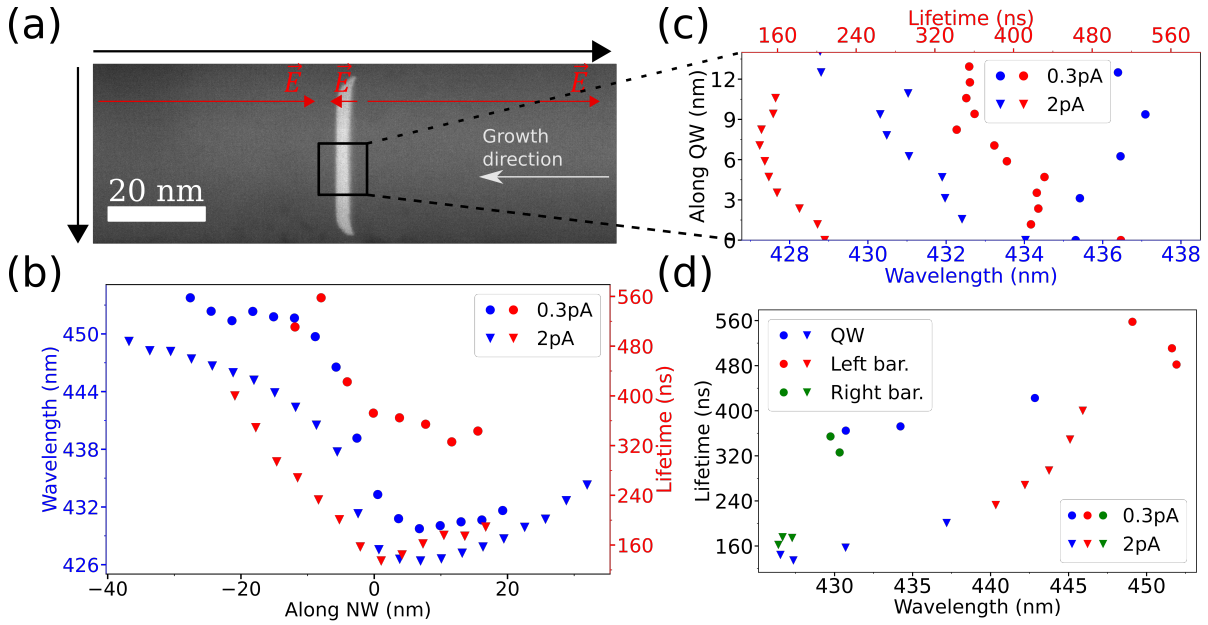


Figure 6.7 – Analyse de la durée de vie des photons et de leur énergie associée résolus spatialement. (a) Image ADF illustrant le puits quantique et ses barrières environnantes. Le champ  $\vec{E}$  représente le champ électrique intrinsèque au nanofil. (b-c) Représentation de la durée de vie (en rouge) et de l'énergie d'émission associée (en bleu) le long du nanofil pour des courants d'excitation de 0.3 pA (motifs triangulaires) et 2 pA (motifs circulaires). (c) Durée de vie (en rouge) et énergie d'émission associée en fonction de la position radiale au sein du puits. (d) Variation de la durée de vie en fonction de l'énergie d'émission via une corrélation spatiale. Les motifs rouges ont été capturés dans la barrière supérieure, entre 15 et 8 nm et entre 21 et 8 nm par rapport au centre du puits à 0.3 et 2 pA. Les motifs verts ont été acquis dans la barrière inférieure, entre 8 et 11 nm et entre 8 et 17 nm par rapport au centre du puits à 0.3 et 2 pA. Les motifs bleus ont été acquis dans le puits quantique à  $\pm 6$  nm. Toutes les données ont été acquises à 150 K.

Les données présentées dans les Figures 6.7 et 6.8 s'apparentent à celles de la Figure 6.5. Toutefois, la Figure 6.7 a été obtenue avec des courants d'excitation plus faibles (0.3 et 2 pA). Cependant, des variations significatives sont observées dans l'analyse radiale (illustré dans les Figures 6.5c, 6.7c et 6.8c), lesquelles seront discutées dans la section suivante. Concernant ces nanofils, les puits quantiques semblent moins larges que le précédent, mais en réalité, les trois puits ont approximativement les mêmes dimensions. Cette observation s'explique par l'alignement de ces nanofils selon l'axe de zone. En d'autres termes, leurs plans atomiques, parallèles au nanofil, étaient perpendiculaires à la direction du faisceau d'électrons, créant ainsi l'illusion de puits plus étroits.

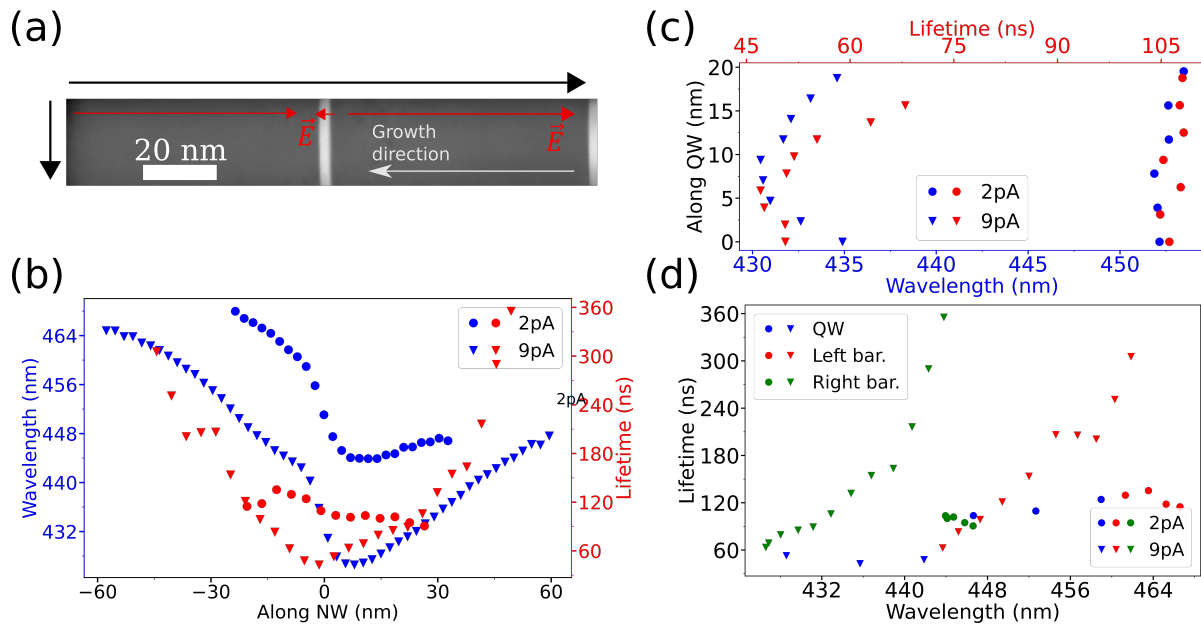


Figure 6.8 – Analyse de la durée de vie des photons et de leur énergie associée résolus spatialement. (a) Image ADF illustrant le puits quantique et ses barrières environnantes. Le champ  $\vec{E}$  représente le champ électrique intrinsèque au nanofil. (b-c) Représentation de la durée de vie (en rouge) et de l'énergie d'émission associée (en bleu) le long du nanofil pour des courants d'excitation de 2 pA (motifs triangulaires) et 9 pA (motifs circulaires). (c) Durée de vie (en rouge) et énergie d'émission associée en fonction de la position radiale au sein du puits. (d) Variation de la durée de vie en fonction de l'énergie d'émission via une corrélation spatiale. Les motifs rouges ont été capturés dans la barrière supérieure, entre 20 et 8 nm et entre 44 et 8 nm par rapport au centre du puits à 2 et 9 pA. Les motifs verts ont été acquis dans la barrière inférieure, entre 8 et 26 nm et entre 8 et 49 nm par rapport au centre du puits à 2 et 9 pA. Les motifs bleus ont été acquis dans le puits quantique à  $\pm 6$  nm. Toutes les données ont été acquises à 150 K.

La corrélation spatiale entre la durée de vie et l'énergie d'émission, établie à partir des observations (Figures 6.5d, 6.7d, 6.8d), révèle une tendance significative : en moyenne, une diminution de l'énergie d'émission est associée à une augmentation de la durée de vie, et vice versa. Cette relation est directement attribuable à l'écrantage du champ, modifiant simultanément la durée de vie des excitations et leur énergie d'émission. Notamment, cette tendance est plus prononcée dans la barrière supérieure que dans la barrière inférieure, et elle est plus marquée à des niveaux de courant faible par rapport aux courants élevés dans cette région. Cette observation conduit à l'hypothèse que l'injection d'électrons, comparée à celle des trous, au sein du puits induit une évolution plus accentuée de l'énergie d'émission et de la durée de vie. Cette conclusion découle de l'hypothèse selon laquelle une excitation au sein de la barrière inférieure, à faible courant, entraînerait une injection intense d'électrons et une injection de trous plus modérée dans le puits.

Enfin, pour chaque nanofil, on constate que le maximum de l'émission ne se situe pas au centre du puits, mais plutôt à environ 5 nm de celui-ci, correspondant à une excitation dans la barrière proche

de l'interface ce qui avait déjà été observé auparavant [113]. Cette observation est particulièrement marquée à des niveaux de courant élevés. Il convient de souligner que cette tendance ne s'applique qu'à l'énergie d'émission, car le minimum de la durée de vie des trois nanofils, à des niveaux de courant élevés, est observé lors d'une excitation au centre du puits quantique.

### 6.2.2.2 Etude radiale du puits quantique

La Figure 6.9 présente l'amplitude d'émission normalisée résolue radialement dans le puits quantique. Cette illustration suggère que le taux d'émission radiatif diminue à mesure que la sonde électronique se rapproche de la surface, que ce soit à faible ou à fort courant. Les Figures 6.5c, 6.7c et 6.8c nous renseignent sur la dépendance radiale de la durée de vie et de l'énergie d'émission au sein du puits quantique. Nous observons une augmentation de la durée de vie et une diminution de l'énergie d'émission à proximité de la surface, phénomène principalement visible à fort courant.

Initialement, cela pourrait suggérer que le taux de charges générées au sein du puits diminue à mesure que la sonde excitante s'approche de la surface. Une réduction des charges impliquerait une diminution de l'écrantage du champ au sein du puits, expliquant ainsi les évolutions croissantes de la durée de vie et décroissantes de l'énergie d'émission près des surfaces. Cependant, il est important de noter que cette hypothèse, bien que séduisante dans sa simplicité, n'a pas été vérifiée et ne peut être affirmée à ce stade.

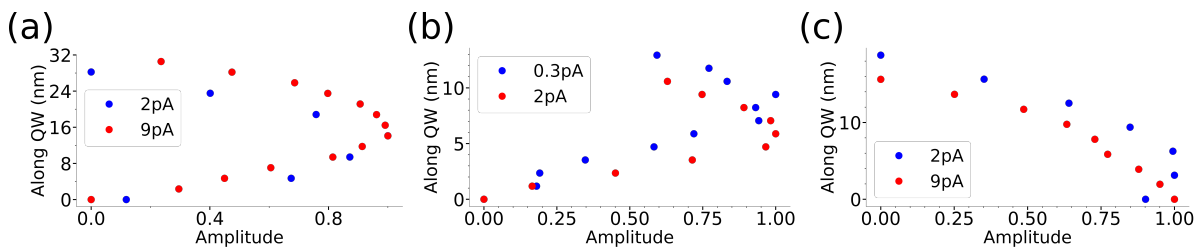


Figure 6.9 – Intensité d'émission radiale du puits quantique. (a, b et c) Pour le cas du nanofil 6.5a, 6.7a et 6.8a.

## 6.3 Analyse des processus d'absorption aboutissant à l'émission de photons via la recombinaison d'une paire électron-trou

L'origine optique des matériaux luminescents est crucial pour le contrôle et la compréhension de ceux-ci. Ainsi, l'exploration des différents chemins de désexcitation conduisant à l'émission d'un photon est un intérêt majeur pour leur compréhension. En effet, l'excitation d'un mode spécifique peut déclen-

cher une cascade d'excitations et de désexcitations d'autres modes. La spectroscopie d'excitation de cathodoluminescence (CLE) permet d'établir le taux d'émission en fonction de l'énergie absorbée par l'échantillon via les électrons du faisceau incident participant au processus d'émission. Cette méthode permet l'identification précise des processus d'excitation et de leur efficacité dans la génération des photons émis. Les fondements et le déroulement expérimental de cette technique sont explicités dans les sections 1.3 et 4.6.2. Cette approche novatrice de la spectroscopie d'excitation de cathodoluminescence (CLE) permet ainsi une étude subnanométrique des différents chemins de désexcitation conduisant à l'émission d'un photon.

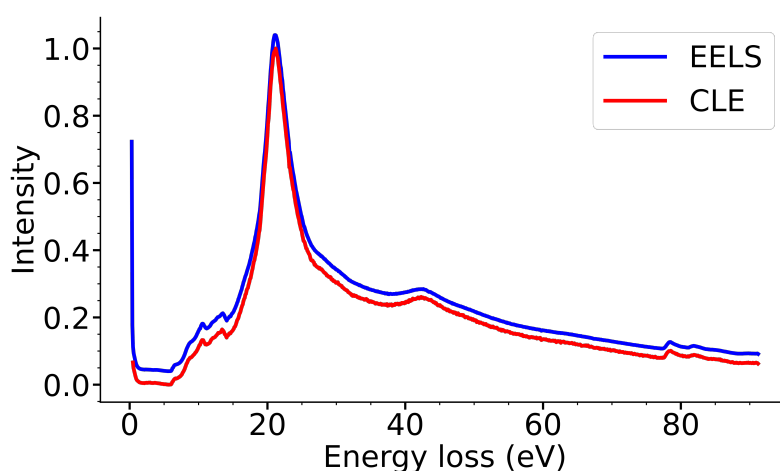


Figure 6.10 – Spectre de perte d'énergie des électrons provenant d'une seule acquisition. Il distingue, d'une part, l'ensemble des électrons détectés (illustrés en bleu) et, d'autre part, les électrons détectés en coïncidence temporelle (CLE), c'est-à-dire ceux survenant dans la plage de 5 à 200 ns avant l'émission du photon (indiqués en rouge). Pour une meilleure lisibilité, les spectres ont été normalisés, et le spectre associé à l'EELS a été déplacé de 0.04 unité sur l'axe y, en utilisant l'échelle normalisée.

La Figure 6.10 présente des spectres de perte d'énergie des électrons. La courbe bleu de la Figure 6.10 illustre un spectre sans coïncidence temporelle, englobant ainsi toutes les détections d'électrons. En revanche, la courbe rouge Figure 6.10 représente un spectre en coïncidence temporelle avec les photons, la CLE. Avant cette mesure, un filtre temporel a été appliqué pour exclure la détection des photons responsables du rayonnement de transition, comme décrit dans la section 4.6.4.

Les deux spectres présentés dans cette Figure affichent une grande similitude. Cette concordance découle de l'observation expérimentale révélant que la plupart des électrons détectés en coïncidence temporelle ne sont pas associés aux photons émis. Ainsi, une proportion significative de ces électrons ne contribue pas à l'émission des photons, malgré leur coïncidence temporelle fortuite avec ces photons. Leur détection tend à dissimuler les différences qui devraient être attribuées aux électrons à l'origine de l'émission. L'efficacité d'un spectre peut se définir comme :

$$\epsilon(\lambda) = \frac{I_{CLE}(\lambda)}{I_{EELS}(\lambda)}$$

Où  $\epsilon(\lambda)$  correspond à l'efficacité quantique à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $I_{CLE}(\lambda)$  et  $I_{EELS}(\lambda)$  correspondent à l'intensité de la CLE et de l'EELS à la longueur d'onde  $\lambda$ .

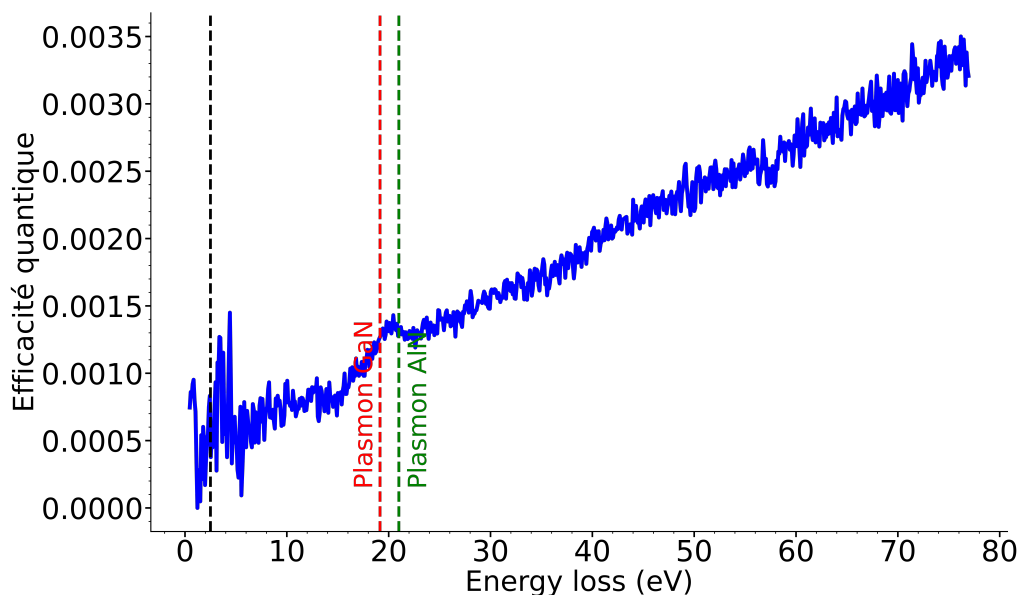


Figure 6.11 – Efficacité quantique mesurée avec la CLE sur un puits quantique GaN/AlN.

La Figure 6.11 illustre l'efficacité relative de la spectroscopie d'excitation de cathodoluminescence dans le puits quantique. Cette efficacité se mesure par le rapport entre l'EELS filtrée temporellement et l'EELS sans coïncidence temporelle (Figure 6.10). Elle offre un aperçu du rapport entre les photons émis et l'énergie dissipée par les électrons. En d'autres termes, elle représente la probabilité d'émission de photons en fonction de l'énergie absorbée par l'échantillon, mais uniquement en termes de quantité de photons détectés, sans considération de leur énergie dans la plage détectable par les photomultiplicateurs.

La courbe d'efficacité croît progressivement avec l'absorption croissante d'énergie par l'échantillon. Cette augmentation ne découle pas nécessairement de l'efficacité directe dans la création de paires électron-trou initiée par le faisceau d'électrons. Les excitations à haute énergie peuvent enclencher plusieurs séquences d'événements dans l'échantillon, générant de nouvelles excitations responsables des transitions de bande. Ainsi, un processus en cascade peut se produire avant l'émission d'un photon. Notre technique ne permet pas de déterminer si les paires électron-trou résultent d'une création directe ou indirecte suite à la première excitation. À titre d'exemple, à 73 eV, une transition se produit au niveau du cœur de la couche atomique L de l'aluminium. La désexcitation de l'atome ionisé peut transférer son énergie à un électron externe, engendrant des électrons Auger. Ces électrons Auger, se

diffusant dans l'échantillon, suscitent plusieurs électrons secondaires qui, à leur tour, excitent la structure de bande pour créer des paires électron-trou, potentiellement à l'origine de l'émission de photons. Ainsi, un seul processus d'excitation primaire pourrait déclencher une succession d'événements. Ces événements successifs pourraient présenter une faible efficacité dans la création de paires électron-trou, mais leur nombre déterminerait le taux relatif par rapport à l'excitation primaire, nécessairement plus élevée. En d'autres termes, à chaque excitation avec une perte d'énergie  $E$ , il peut se produire la génération d'au plus  $N$  paires électron-trou, suivie d'au plus  $N$  photons, où  $N = \frac{E}{E_g}$  et  $E_g$  représente l'énergie de la bande interdite.

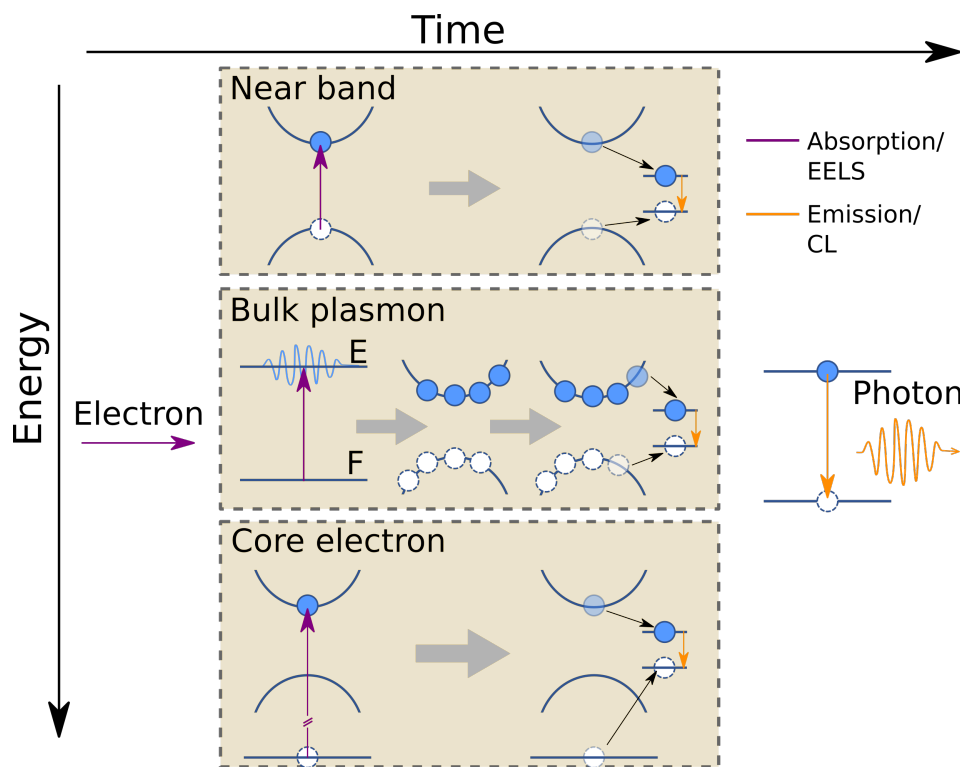


Figure 6.12 – Chemins de désexcitation menant à l'émission de photons après l'excitation par un électron incident. Les excitations se distinguent par des flèches verticales violettes. Celles n'impliquant pas de particules individuelles (excitons, plasmons volumiques et de surface, etc.) se représentent entre un état fondamental (F) et un état excité (E). Les transitions vers le niveau d'énergie final au sein du puits quantique, entraînant l'émission de photons, sont symbolisées par des flèches verticales oranges. Reproduit de [16].

La Figure 6.12 représente les potentielles excitations suite à la diffusion inélastique d'électrons relativistes dans un solide : transitions au sein des bandes électroniques, excitation de plasmons volumiques et d'électrons de cœur (flèches verticales violettes). Les excitations ne faisant pas intervenir de particules uniques (excitons, plasmons volumiques et de surface, etc.) sont représentées entre un état fondamental (F) et un état excité (E). Le spectre de CLE (Figure 6.10) et les cartographies spatiales précédentes (Figures 6.5, 6.8 et 6.7) ont démontré que toutes les excitations peuvent se produire à la fois dans le



GaN et l'AlN. Dans ce dernier cas, elles sont suivies d'une diffusion des charges de l'AlN vers le puits quantique de GaN à travers les bandes.

On remarque initialement un pic distinct correspondant au plasmon de l'AlN et du GaN (Figure 6.11), une observation inédite. La présence de ce pic dans le spectre d'efficacité suggère que la désexcitation de ces plasmons génère efficacement des paires électron-trou au sein du nanofil. Cependant, une élévation remarquable de l'efficacité est observée à partir de 2.5 eV (marquée par des lignes verticales en pointillés noirs), une énergie absorbée inférieure à celle d'un photon. Il est important de noter que cette observation n'est nécessairement pas liée au rayonnement de transition, étant donné qu'un filtre temporel a été appliqué au spectre de la CLE. Cette observation demeure énigmatique, et il est possible que cela soit lié à la détection d'électrons sans coïncidence particulière. Le fait intrigant demeure que l'on observe une croissance de l'efficacité pour une gamme d'énergie inférieure à celle d'un photon. En conséquence, aucune conclusion définitive ne peut être tirée quant à la présence d'une efficacité non nulle lorsque l'énergie est inférieure à l'énergie du photon.

## **Conclusion**

L'analyse de l'énergie d'émission et de la durée de vie des photons a permis de valider les simulations théoriques quant à l'évolution de l'écrantage d'un champ électrique en fonction du dopage. Par ailleurs, l'étude des effets du champ électrique sur les déplacements de charges dans le nanofil a corroboré les prédictions théoriques. En moyenne, la valeur de l'énergie d'émission est moindre et la durée de vie supérieure dans les barrières par rapport au puits. Toutefois, une variation significative a été observée entre la barrière inférieure et supérieure. Les résultats obtenus à partir de l'analyse de trois nanofils indépendants révèlent qu'à faible courant, l'énergie d'émission est plus élevée et la durée de vie est plus courte au sein de la barrière inférieure par rapport à la barrière supérieure. Après avoir démontré que la durée de vie et l'énergie d'émission sont étroitement liées au nombre de charges présentes dans le puits, influencé par l'effet d'écrantage du champ au sein du puits, nous avons conclu que la probabilité de migration des charges vers le puits diffère selon leur provenance, barrière inférieure ou supérieure. Les résultats expérimentaux ont montré que ces différences de durée de vie et d'énergie d'émission entre les deux barrières diminuent lorsque le courant d'excitation augmente. Les simulations théoriques ont révélé les tendances des électrons et des trous à migrer ou non vers le puits en fonction de leur position relative par rapport au puits et en fonction du dopage présent au sein du nanofil. Une étude radiale du puits quantique a révélé une variation notable de la durée de vie et de l'énergie d'émission près de la surface du nanofil à courant élevé, suggérant une possible diminution du nombre de charges dans cette région. Ces observations soulèvent des interrogations sur la répartition des charges à proximité de la

surface. La spectroscopie d'excitation de cathodoluminescence nous a permis d'explorer les multiples processus d'absorption, conduisant exclusivement à l'émission de photons. Les paires électron-trou, à l'origine de cette émission, naissent de diverses transitions au sein de l'échantillon. Nos observations ont indiqué que la désexcitation des plasmons peut efficacement générer ces paires électron-trou. De même, des processus en cascade, découlant de la désexcitation des états de cœur des atomes, peuvent conduire à l'émission de photons. Les courbes d'efficacité ont mis en évidence un rendement d'émission élevé en association avec les absorptions énergétiques liées aux transitions des niveaux de cœur des atomes.

En somme, ces analyses ont permis, dans un premier temps, de souligner des comportements inattendus selon les conditions d'excitation et les zones du nanofil. Elles ouvrent des perspectives prometteuses pour une compréhension approfondie de la dynamique optoélectronique dans ces nanostructures. Dans un second temps, elles nous ont permis une meilleure compréhension des différents chemins de désexcitation conduisant à l'émission de photons.

# Chapitre 7

## Conclusions et perspectives

### 7.1 Conclusions

Au cours de ma thèse, mon implication dans la recherche a englobé un large éventail d'activités, allant du développement de techniques expérimentales à l'étude optoélectronique de matériaux luminescents à l'aide de diverses méthodes de spectroscopie au sein d'un microscope électronique en transmission (STEM). Dans la première phase de mon étude spectroscopique, j'ai focalisé mon attention sur les transitions de bande proche du niveau de Fermi au sein des matériaux de dichalcogénure de métaux de transition (TMD). En parallèle de mes investigations par spectroscopie EELS, j'ai approfondi mon exploration en examinant le spectre d'émission par cathodoluminescence de ces mêmes matériaux. Les cartographies de cathodoluminescence ont révélé des variations significatives dans l'amplitude des pics associés à l'exciton et au trion, influencées par l'environnement non uniforme résultant des déformations des couches induites lors de la préparation de l'hétérostructure. Dans un second temps, dans le cadre d'un projet visant à optimiser la résolution temporelle d'un détecteur d'électrons direct, Timepix3, en collaboration avec Yves Auad, nous nous sommes consacrés à une compréhension approfondie du fonctionnement du détecteur. Nous avons exploré les différentes étapes, depuis l'incidence d'une particule à la surface du détecteur jusqu'à la détection des charges au sein de la couche de lecture. Pour appréhender les divers effets en jeu, nous avons entrepris une caractérisation précise de différents paramètres du détecteur, permettant ainsi une calibration rigoureuse et l'optimisation de sa résolution temporelle. L'amélioration de la résolution temporelle du détecteur Timepix3, combinée à son système de corrélation TDC, a constitué une introduction parfaite à la technique de coïncidence temporelle. Cette dernière partage une base commune avec les méthodes utilisées dans mes recherches spectroscopiques antérieures sur les hétérostructures de TMD. Nous avons élargi notre champ d'investigation

en explorant d'autres matériaux pour appliquer la technique de coïncidence temporelle. En raison de l'efficacité d'émission élevée du GaN, notamment dans le cas de puits quantiques à base de GaN/AlN, les nanofils de GaN/AlN ont été étudiés en appliquant cette technique. Une part significative du travail a été consacrée à la gestion et au traitement des métadonnées en raison de leur volume considérable (4D) généré par cette technique. Les résultats obtenus ont mis en évidence une variation de la durée de vie des excitations en fonction du courant d'excitation, confirmant ainsi les hypothèses élaborées suite à l'analyse de l'évolution de l'énergie d'émission par cathodoluminescence et établissant une corrélation directe entre l'écrantage du champ et la présence de charges au sein du puits. L'étude de la durée de vie des émissions en fonction de la position spatiale de la sonde d'excitation a permis de mettre en évidence une évolution du taux de migration des charges de la barrière au puits, affectant ainsi la durée de vie. Cette étude spatiale, reproduite pour deux différents courants, a révélé que la migration des charges vers le puits, dépendante de leur mobilité, était liée à leur densité. Les données de cathodoluminescence acquises dans les mêmes conditions d'excitation ont renforcé ces hypothèses. La dimension énergétique de la technique de coïncidence temporelle nous a permis de caractériser le type de transition au sein de l'échantillon conduisant à l'émission de photons. Le spectre d'efficacité de cathodoluminescence d'excitation a révélé que certaines excitations, telles que les plasmons, contribuaient efficacement à la création de paires électron-trou lors de leur désexcitation. De plus, le spectre a montré une croissance d'efficacité proportionnelle à l'énergie absorbée par le nanofil.

Ainsi, notre étude a permis de mieux comprendre les propriétés optoélectroniques des TMDs, la dynamique optoélectronique des nanofils GaN/AlN, les différentes étapes permettant l'acquisition des électrons au sein du détecteur Timepix3, et l'optimisation de sa résolution temporelle.

## 7.2 Perspectives

La technique de coïncidence temporelle a été appliquée dans le cadre d'une étude dynamique de l'excitation au sein du puits quantique. L'exploration de la corrélation entre les excitations et les émissions de photons corrélés (photons bunches) suscite un intérêt particulier. Les puits quantiques, comme démontré par des travaux antérieurs [55, 57], ont la capacité de générer des photons corrélés. Analyser le type d'excitation conduisant à cette émission représente une perspective captivante. De plus, étant donné que l'énergie des photons corrélés est nécessairement supérieure à deux fois l'énergie d'un photon unique, cela devrait se manifester dans la région de faibles pertes du spectre d'efficacité de la cathodoluminescence d'excitation.

Il serait également pertinent de comparer la durée de vie de l'excitation entre les photons corrélés-

lés et un photon unique. La Figure 7.1 présente un schéma expérimental permettant d'explorer cette coïncidence entre une excitation donnée et l'émission de photons corrélés.

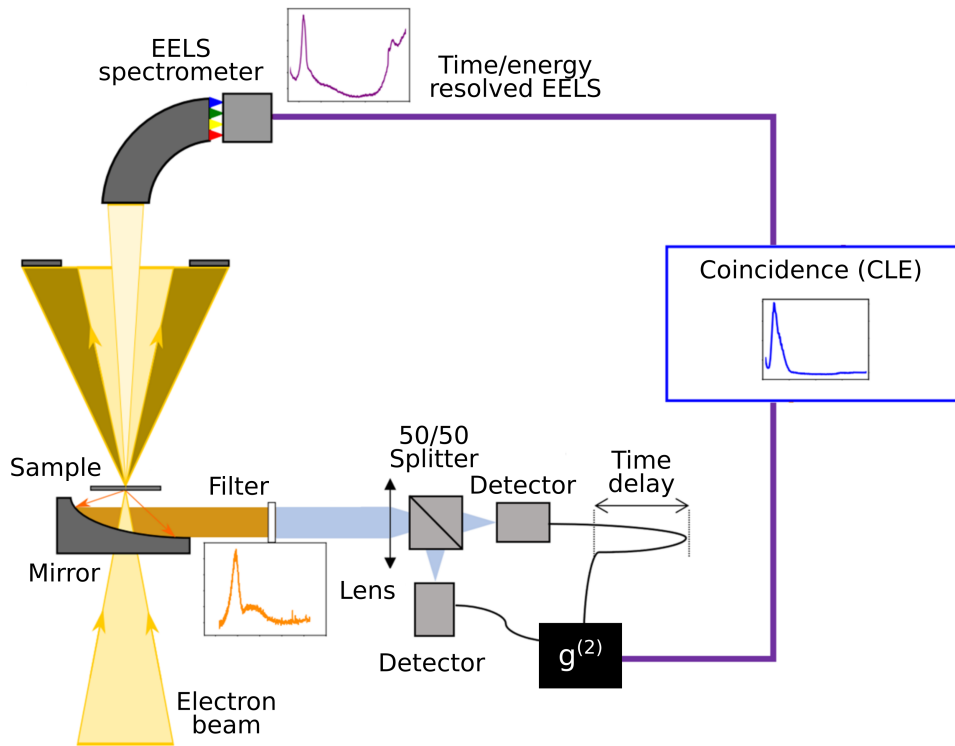


Figure 7.1 – Schéma expérimental de la coïncidence temporelle entre les électrons transmis et les photons corrélés déterminé par la fonction de corrélation  $g^{(2)}(\tau)$ .

L'application de la technique de la CLE à d'autres types de matériaux, tels que les pérovskites comme le  $\text{CsPbBr}_3$  [120–124], pourrait également susciter un vif intérêt pour l'étude de leur dynamique de désexcitation conduisant à l'émission de photon. De même, l'application de cette technique aux hétérostructures TMD offrirait un grand intérêt pour mieux comprendre les types d'excitations conduisant à la formation de l'exciton  $X_A$ . De plus, la possibilité de contrôler les excitations ( $X_A$  et  $X_B$ ) au sein des TMD par une injection contrôlée de photons polarisés circulairement, synchronisée temporellement avec les électrons transmis, offre l'opportunité d'explorer l'état excité à travers une technique pompe-sonde. Le développement actuel d'une phase plate au sein de l'équipe, un dispositif permettant d'introduire une déviation de phase contrôlée dans le faisceau d'électrons incident [125, 126], offre également un moyen de contrôler la polarisation des excitations au sein du TMD. Ainsi, il devient envisageable de contrôler la distribution des excitons dans l'espace réciproque, laquelle dépend de leur polarisation en spin [127].

Enfin, une étude dynamique approfondie sur le couplage entre l'exciton d'une monocouche de TMD et un plasmon d'un nanofil pourrait également susciter un fort intérêt [128–130]. Comprendre le couplage exciton-plasmon permettrait de manipuler les propriétés de l'exciton, telles que sa durée de vie

et son émission, en exploitant les propriétés plasmoniques du nanofil. Cette avancée pourrait avoir des répercussions significatives sur le développement de dispositifs optoélectroniques plus performants, notamment dans la conception de commutateurs tout optiques et le traitement de l'information quantique [131, 132].

Par ailleurs, le développement de la technique de coïncidence temporelle électron-photon au sein d'un microscope pulsé serait un moyen d'améliorer la résolution temporelle. Une résolution temporelle inférieure à 20 ps a pu être atteinte en corrélant l'émission de CL avec les électrons pulsés [133]. Avec une telle précision temporelle, il serait possible d'approfondir notre analyse de la dynamique d'excitation, offrant ainsi une meilleure compréhension des divers phénomènes de transfert énergétique entre la sonde électronique et l'échantillon.

# Bibliographie

- [1] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer  $WS_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 113 :076802, 2014.
- [2] H. M. Hill, A. F. Rigosi, C. Roquelet, A. Chenikov, T. C. Berkelbach, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, L. E. Brus, and T. F. Heinz. Observation of excitonic Rydberg states in monolayer  $MoS_2$  and  $WS_2$  by photoluminescence excitation spectroscopy. *Nano Lett.*, 15 :2992–2997, 2015.
- [3] Fuhui Shao. *Investigation of Exciton Linewidth and Lineshapes in Transition Metal Dichalcogenide van der Waals Heterostructures by Electron Microscopy and Spectroscopies*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, Ecode doctorale Ondes et matière, 2022.
- [4] Noemie Bonnet. *Electron and optical spectroscopy of 2D semiconductors and defects in the electron microscope*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, Ecode doctorale Ondes et matière, 2022.
- [5] A. Molina-Sanchez, K. Hummer, and L. Wirtz. Vibrational and optical properties of  $MoS_2$  : From monolayer to bulk. *Surf. Sci. Rep.*, 70(4) :554–586, 2015.
- [6] D. Xiao, G. B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao. Coupled spin and valley physics in monolayer of  $MoS_2$  and other group-VI dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 108(19) :1079–7114, 2012.
- [7] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek. Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.*, 90 :021001, 2018.
- [8] A. Hill. *Characterization and thermodynamics of III-Nitride semiconductors*. PhD thesis, Arizona state university, 2011.
- [9] K. Beladjal, A. Kadri, K. Zitouni, and K. Mimouni. Bandgap bowing parameters of III-nitrides semiconductors alloys. *Superlattices and microstructures*, 155 :106901, 2021.

- [10] L. F. Zagonel, L. H. G. Tizei, G. Z. Vitiello, G. Jacopin, L. Rigutti, M. Tchernycheva, F. H. Julien, R. Songmuang, T. Ostasevicius, F. de la Peña, C. Ducati, P. A. Midgley, and M. Kociak. Nanometer-scale monitoring of quantum-confined stark effect and emission efficiency droop in multiple GaN/AlN quantum disks in nanowires. *Phys. Rev. B*, 93 :205410, 2016.
- [11] Yves Auad. *Novel nanosecond and millielectronvolt spectroscopies in the electron microscope and their applications to nano-optics*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, Ecode doctorale Ondes et matière, 2022.
- [12] Y. Auad, J. Baaboura, J.-D. Blazit, M. Tencé, O. Stéphan, M. Kociak, and L. H. G. Tizei. Time calibration studies for the Timepix3 hybrid pixel detector in electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 257 : 113889, 2024.
- [13] B. Bergmann, M. Pichotka, S. Pospisil, J. Vycpalek, P. Burian, P. Broulim, and J. Jakubek. 3D track reconstruction capability of a silicon hybrid active pixel detector. *The European physical journal, C* 77 :1, 2017.
- [14] P. Hovington, D. Drouin, and R. Gauvin. Casino : A new monte carlo code in c language for electron beam interaction—part i : Description of the program. *Scanning*, 19 :1, 1997.
- [15] H. Sahin, S. Tongay, S. Horzum, W. Fan, J. Zhou, J. Li, J. Wu, and F. M. Peeters. Anomalous raman spectra and thickness dependent electronic properties of WSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.*, 87 :165409, 2013.
- [16] N. Varkentina, Y. Auad, S. Y. Woo, A. Zobelli, J.-D. Blazit, X. Li, M. Tencé, K. Watanabe, T. Taniguchi, O. Stéphan, et al. Cathodoluminescence excitation spectroscopy : nanoscale imaging of excitation pathways. *Sci. Adv.*, 8, 2022.
- [17] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 89 :5815, 2001.
- [18] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson. The materials project : A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Mater.*, 1 :011002, 2013.
- [19] A. Arora, N. K. Wessling, T. Deilmann, T. Reichenauer, P. Steeger, P. Kossacki, M. Potemski, S. Michaelis de Vasconcellos, M. Rohlfing, and R. Bratschitsch. Dark trions govern the temperature-dependent optical absorption and emission of doped atomically thin semiconductors. *Phys. Rev. B*, 101(24) :2469–9950, 2020.



- [20] J. N. Fuchs et al. Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon. *Reflets de la Physique*, 25 :4–9, 2011.
- [21] X. Marie, B. Urbaszek, and T. Amand. Les dichalcogénures de métaux de transition, nouveaux matériaux bidimensionnels. *Reflets de la Physique*, 50 :21–25, 2016.
- [22] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, and H. Zhang. Single-layer MoS<sub>2</sub> phototransistors. *ACS Nano*, 6 :74–80, 2012.
- [23] H. Wang, C. Zhang, W. Chan, S. Tiwari, and F. Rana. Ultrafast response of monolayer molybdenum disulfide photodetectors. *Nat. Commun.*, 6 :8831, 2015.
- [24] K. F. Mak, C. Lee, J. Shan, and T. F. Heinz. Atomically thin MoS<sub>2</sub> : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :136805, 2010.
- [25] Q. H. Wang, K. Kalantar-zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.*, 7 :699–712, 2012.
- [26] T. F. Schranghamed, S. P. Stepanoff, N. Trainor, J. M. Redwing, D. E. Wolfe, and S. Das. Ultra-scaled phototransistors based on monolayer MoS<sub>2</sub>. *Device*, 1 (4) :2666–9986, 2023.
- [27] M. Bernardi, M. Palumbo, and J. C. Grossman. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano Lett.*, 13 (8) :3664–3670, 2013.
- [28] C. Palacios-Berraquero, M. Barbone, D. M. Kara, X. Chen, I. Goykhman, D. Yoon, A. K. Ott, J. Beitner, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. C. Ferrari, and M. Atatüre. Atomically thin quantum light-emitting diodes. *Nat. Commun.*, 7 :12978, 2016.
- [29] X. Chen, H. Alnatah, D. Mao, M. Xu, Y. Fan, Q. Wan, J. Beaumariage, W. Xie, H. Xu, Z.-Y Shi, D. Snoke, Z. Sun, and J. Wu. Bose condensation of upper-branch exciton-polaritons in a transferable microcavity. *Nano Lett.*, 23 (20) :9538–9546, 2023.
- [30] Y. You, X.-X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, and T. F. Heinz. Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nat. Phys.*, 11 :477–481, 2015.
- [31] K. Kheng, R. T. Cox, M. Y. d'Aubigné, F. Bassani, K. Saminadayar, and S. Tatarenko. Observation of negatively charged excitons X in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1752–1755, 1993.

- [32] A. A. High, E. E. Novitskaya, L. V. Butov, M. Hanson, and A. C. Gossard. Control of exciton fluxes in an excitonic integrated circuit. *Science*, 321 :229–231, 2008.
- [33] Y. Lee, Y. Hu, X. Lang, D. Kim, K. Li, Y. Ping, K.-M. C. Fu, and K. Cho. Spin-defect qubits in two-dimensional transition metal dichalcogenides operating at telecom wavelengths. *Nat. Commun.*, 13 :7501, 2022.
- [34] N. Rohling and G. Burkard. Universal quantum computing with spin and valley states. *New J. Phys.*, 14 :083008, 2012.
- [35] N. Bonnet, H. Y. Lee, F. Shao, S. Y. Woo, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Zobelli, O. Stéphan, M. Kociak, S. Gradecak-Garaj, and L. H. G. Tizei. Nanoscale modification of WS<sub>2</sub> trion emission by its local electromagnetic environment. *Nano Lett.*, 21, 24 :10178–10185, 2021.
- [36] V. Fan Arcara, B. Damilano, G. Feuillet, S. Vézian, K. Ayadi, S. Chenot, and J.-Y. Duboz. Ge doped GaN and Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N-based tunnel junctions on top of visible and UV light emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 126 :224503, 2019.
- [37] Y. Zhao, M. Xu, X. Huang, J. Lebeau, T. L. D. Wang, H. Fu, K. Fu, X. Wang, J. Lin, and H. Jiang. Toward high efficiency at high temperatures : Recent progress and prospects on InGaN-based solar cells. *Materials Today Energy*, 31 :101229, 2023.
- [38] K. Emoto, T. Koizumi, M. Hirose, M. Jutori, T. Inoue, K. Ishizaki, M. De Zoysa, H. Togawa, and S. Noda. Wide-bandgap GaN-based watt-class photonic-crystal lasers. *Communications Materials*, 3 :72, 2022.
- [39] T. Ayari, C. Bishop, M. B. Jordan, S. Sundaram and X. Li, S. Alam, Y. ElGmili, G. Patriarche, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, and A. Ougazzaden. Gas sensors boosted by two-dimensional h-BN enabled transfer on thin substrate foils : towards wearable and portable applications. *Scientific Reports*, 7 : 15212, 2017.
- [40] Z. Zheng, H. Xu, L. Zhang, and K. J. Chen. On the operating speed and energy efficiency of GaN-based monolithic complementary logic circuits for integrated power conversion systems. *Fundamental research*, 1 :661–671, 2021.
- [41] J. Bosch, C. Durand, B. Alloing, and M. Tchernycheva. Journal of information display. *Fabrication strategies of flexible light sources based on micro/nano III-nitride LEDs*, 2024.
- [42] E. Monroy, F. Calle, and F. Omnès E. Muñoz. III-Nitride-based UV photodetectors. *III-V Nitride Semiconductors*, 2002.

- [43] Gwenolé Jacopin. *Nanofils de semiconducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques*. PhD thesis, Université Paris-Sud, Institut d'électronique fondamentale, 2012.
- [44] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, A. H. Onstine, B. P. Gila, F. Ren, B. Lou, and J. Kim. New applications advisable for gallium nitride. *Materials Today*, 5 :24–31, 2002.
- [45] A. S. Zubrilov, V. I. Nikolaev, D. V. Tsvetkov, V. A. Dmitriev, K. G. Irvine, J. A. Emond, and C. H. Carter. Spontaneous and stimulated emission from photopumped GaN grown on SiC. *Appl. Phys. Lett.*, 67 :533–535, 1995.
- [46] M. R. Philip, D. D. Choudhary, M. Djavid, K. Q. Le, J. Piao, and H. P. T. Nguyen. High efficiency green/yellow and red InGaN/AlGaIn nanowire light-emitting diodes grown by molecular beam epitaxy. *Journal of science : advanced materials and devices*, 2 :150–155, 2017.
- [47] J. Bai, T. Wang, and S. Sakai. Influence of the quantum-well thickness on the radiative recombination of InGaN/GaN quantum well structures. *J. Appl. Phys.*, 88 :4729–4733, 2000.
- [48] B. Damilano, N. Grandjean, J. Massies, L. Siozade, and J. Leymarie. InGaN/GaN quantum wells grown by molecular-beam epitaxy emitting from blue to red at 300 K. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :1268–1270, 2000.
- [49] K. Obermayer, G. Mahler, and H. Haken. Multistable quantum systems : Information processing at microscopic levels. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :1792, 1987.
- [50] R. T. Senger and K. K. Bajaj. Binding energies of excitons in polar quantum well heterostructures. *Phys. Rev. B.*, 68 :205314, 2003.
- [51] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, and L. Esaki. Exciton binding energy in quantum wells. *Phys. Rev. B.*, 26 :1974, 1982.
- [52] J. S. Im, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter. Radiative lifetime of excitons in GaInN/GaN quantum wells. *MRS Onernet journal of nitride semiconductor research*, 1 :37, 1996.
- [53] H. Yildirim. Exciton binding energies in CdSe/MgSe quantum well structures. *Superlattices and Microstructures*, 114 :207–213, 2018.
- [54] S. Meuret, L. H. G. Tizei, T. Auzelle, R. Songmuang, B. Daudin, B. Gayral, and M. Kociak. Lifetime measurements well below the optical diffraction limit. *ACS Photonics*, 3 (7) :1157–1163, 2016.

- [55] S. Meuret, L. H. G. Tizei, T. Cazimajou, R. Bourrellier, H. C. Chang, F. Treussart, and M. Kociak. Photon bunching in cathodoluminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :197401, 2015.
- [56] L. H. G. Tizei and M. Kociak. Spatially resolved quantum nano-optics of single photons using an electron microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :153604, 2013.
- [57] S. Meuret, T. Coenen, H. Zeijlemaker, M. Latzel, S. Christiansen, S. Conesa-Boj, and A. Polman. Photon bunching reveals single-electron cathodoluminescence excitation efficiency in InGaN quantum wells. *Phys. Rev. B*, 96 :035308, 2017.
- [58] S. Kirstein. Scanning near-field optical microscopy. *Current opinion in colloid and interface science*, 4 :256–264, 1999.
- [59] G. Vucudimini, P. Bianchini, and A. Diaspro. STED super-resolved microscopy. *Nat Methods*, 15 : 173–182, 2018.
- [60] R. F. Egerton and M. Watanabe. Spatial resolution in transmission electron microscopy. *Micron*, 160 :103304, 2022.
- [61] C. Colliex. Chapter three - electron energy loss spectroscopy in the electron microscope. *Advances in imaging and electron physics*, 211 :187–304, 2019.
- [62] J. A. Mundy, Y. Hikita, T. Yajima, T. Higuchi, H. Y. Hwang, D. A. Muller, and L. F. Kourkoutis. Visualizing the interfacial evolution from charge compensation to metallic screening across the manganite metal–insulator transition. *Nat. Comm.*, 5 :3464, 2014.
- [63] E. M. James and N. D. Browning. Practical aspects of atomic resolution imaging and analysis in STEM. *Ultramicroscopy*, 78 :125–139, 1999.
- [64] R. F. Egerton and S. C. Cheng. Measurement of local thickness by electron energy-loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 21 :231–244, 1987.
- [65] P. L. Potapov. The experimental electron mean-free-path in si under typical (S)TEM conditions. *Ultramicroscopy*, 147 :21–24, 2014.
- [66] M. Kociak, O. Stéphan, A. Gloter, L. F. Zagonel, L. H. G. Tizei, M. Tencé, K. March, J. D. Blazit, Z. Mahfoud, A. Losquin, S. Meuret, and C. Colliex. Seeing and measuring in colours : Electron microscopy and spectroscopies applied to nano-optics. *Comptes Rendus Physique*, 15 :158–175, 2014.
- [67] M. Kociak and L. F. Zagonel. Cathodoluminescence in the scanning transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, 176 :112–131, 2017.

- [68] T.C. Lovejoy, N.J. Bacon, A.L. Bleloch, N. Dellby, M.V. Hoffman, and O.L. Krivanek. Ultra-high energy resolution EELS. *Microscopy and Microanalysis*, 23 (S1) :1552–1553, 2017.
- [69] A. Blueloch and Q. Ramasse. Lens aberrations : Diagnosis and correction. *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy*, pages 55–87, 2011.
- [70] F. J. García De Abajo. Optical excitations in electron microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 82 (1) :209, 2010.
- [71] P. Das, J. D. Blazit, M. Tencé, L. F. Zagonel, Y. Auad, Y. H. Lee, X. Y. Ling, A. Losquin, C. Colliex, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, and M. Kociak. Stimulated electron energy loss and gain in an electron microscope without a pulsed electron gun. *Ultramicroscopy*, 203 :44–51, 2019.
- [72] Hyperspy Development Team. *Hyperspy*, Version 1.7.5, 2022.
- [73] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696) :666–669, 2004.
- [74] G. Z. Magda, J. Petö, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Buró, and L. Tapasztó. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers. *Sci. Rep.*, 5 :14714, 2015.
- [75] S. B. Desai, S. R. Madhvapathy, M. Amani, D. Kiriya, M. Hettick, M. Tosun, Y. Zhou, M. Dubey, J. W. Ager, D. Chrzan, et al. Gold-mediated exfoliation of ultralarge optoelectronically-perfect monolayers. *Adv. Matter.*, 28 :4053–4058, 2016.
- [76] B. Daudin, C. Adelman, N. Gogneau, E. Sarigiannidou, E. Monroy, F. Fossard, and J. L. Rouvière. GaN quantum dots by molecular beam epitaxy. *Physica E : low-dimensional systems and nanostructures*, 21 :540–545, 2004.
- [77] N. Gogneau, E. Monroy, D. Jalabert, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, and B. Daudin. Influence of AlN overgrowth on GaN nanostructures grown by molecular beam epitaxy. *Cambridge university press*, 798, 2011.
- [78] E. Calleja, M. A. Sánchez-García, F. J. Sánchez, F. Calle, F. B. Naranjo, E. Muñoz, S. I. Molina, A. M. Sánchez, F. J. Pacheco, and R. Garcia. Growth of III-nitrides on Si(1 1 1) by molecular beam epitaxy doping, optical, and electrical properties. *Journal of crystal growth*, 201-202 :296–317, 1999.
- [79] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS<sub>2</sub> and other group-VI dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :196802, 2012.
- [80] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nat. Phys.*, 10 :343–350, 2014.

- [81] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz. Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity. *Nat. Nanotechnol.*, 7 :494–498, 2012.
- [82] E. J. Sie, J. W. McIver, Y.-H. Lee, L. Fu, J. Kong, and N. Gedik. Valley-selective optical Stark effect in monolayer WS<sub>2</sub>. *Nat. Matter.*, 14 :290–294, 2015.
- [83] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, and A. Imamoglu. Valley zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nat. Phys.*, 11 :141–147, 2015.
- [84] J. Yuan, S. D. Berger, and L. M. Brown. Thickness dependence of cathodoluminescence in thin films. *J. Phys. : Condens. Matter*, 1 :3253, 1989.
- [85] H. Y. Lee, S. Sarkar, K. Reidy, A. Kumar, J. Klein, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. M. LeBeau, F. M. Ross, and S. Gradečak. Strong and localized luminescence from interface bubbles between stacked hBN multilayers. *Nat. Commun.*, 13 :5000, 2022.
- [86] S. Achour, M. T. Benlahrache, A. Harabi, and N. Tabet. Cathodoluminescence dependence on electron beam diameter. *Materials Science and Engineering : B*, 24 :141–143, 1994.
- [87] L. H. G. Tizei, Y.-C Lin, M. Mukaki, H. Sawada, A.-Y Lu, L.-J. Li, K. Kimoto, and K. Suenaga. Exciton mapping at subwavelength scales in two-dimensional materials. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :107691, 2015.
- [88] L. H. G. Tizei, Y.-C Lin, A.-Y Lu, L.-J. Li, and K. Suenaga. Exciton mapping at subwavelength scales in two-dimensional materials. *Phys. Rev. Lett.*, 114 :107691, 2015.
- [89] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, and T. S. Cheng. Lattice parameters of gallium nitride. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :73–75, 1996.
- [90] S. Strite and H. Morkoç. GaN, AlN, and InN : A review. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10 :1237–1266, 1992.
- [91] M. I. den Hertog, F. González-Posada, R. Songmuang, J. L. Rouviere, T. Fourniert, B. Fernandez, and E. Monroy. Correlation of polarity and crystal structure with optoelectronic and transport properties of GaN/AlN/GaN nanowire sensors. *Nano Lett.*, 12 :5691–5696, 2012.
- [92] G. Jacopin, L. Rigutti, L. Largeau, F. Fortuna, F. Furtmayr, F. H. Julien, M. Eickhoff, and M. Tchernycheva. Optical properties of wurtzite/zinc-blende heterostructures in GaN nanowires. *J. Appl. Phys.*, 110 :064313, 2011.
- [93] R. Ballabriga, M. Campbell, and X. Llopart. ASIC developments for radiation imaging applications : The medipix and timepix family. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 878 :10–23, 2018.

- [94] T. Poikela, J. Plosila, T. Westerlund, M. Campbell, M. De Gaspari, X. Llopart, V. Gromov, R. Kluit, M. van Beuzekom, F. Zappone, and al. Timepix3 : A 65K channel hybrid pixel readout chip with simultaneous toa/tot and sparse readout. *J. Instrum.*, 05 :C05013, 2014.
- [95] N. D. Matsakis and F. S. Klock. The rust language. *ACM SIGAda Ada Letters*, 34 :103–104, 2014.
- [96] D. Turecek, J. Jakubek, and P. Soukup. Usb 3.0 readout and time-walk correction method for Timepix3 detector. *Journal of Instrumentation*, 11 (12) :C12065, 2016.
- [97] F. Pitters, N. A. Tehrani, D. Dannheim, A. Fiergolski, D. Hynds, W. Klempt, X. Llopart, M. Munker, A. Nürnberg, S. Spannagel, et al. Time resolution studies of Timepix3 assemblies with thin silicon pixel sensors. *Journal of instrumentation*, 14 (05) :P05022, 2019.
- [98] J. Wen, X. Zheng, H. Gao, M. Zeng, Y. Zhang, M. Yu, Y. Wu, J. Cang, G. Ma, and Z. Zhao. Optimization of Timepix3-based conventional compton camera using electron track algorithm. *Nuclear instruments and methods in physics research section A : Accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*, 1021 :165954, 2022.
- [99] M. De Gaspari, J. Alozy, R. Ballabriga, M. Campbell, E. Fröjdh, J. Idarraga, S. Kullis, X. Llopart, T. Poikela, P. Valerio, et al. Design of the analog front-end for the Timepix3 and smallpix hybrid pixel detectors in 130 nm cmos technology. *Journal of instrumentation*, 09 (01) :C01037, 2014.
- [100] E. Hamann, T. Koenig, M. Zuber, A. Cecilia, A. Tyazhev, O. Tolbanov, S. Procz, A. Fauler, M. Fiederle, and T. Baumbach. Investigation of GaAs; Cr timepix assemblies under high flux irradiation. *Journal of instrumentation*, 10 (01) :C01047, 2015.
- [101] Y. Auad, M. Kociak, L. H. G. Tizei, J.-D. Blazit, M. Walls, O. Stéphan, F. De la Peña, and M. Tencé. v1.0.0. URL = <https://zenodo.org/records/6346261>, 2022.
- [102] E. H. Heijne, R. B. Sune, M. Campbell, C. Leroy, X. Liopart, J.-P. Martin, S. Pospisil, J. Solc, P. Soueid, M. Suk, et al. Measuring radiation environment in LHC or anywhere else, on your computer screen with medipix. *Nuclear instuments and methods in physics research sectionA : accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*, 699 :198, 2013.
- [103] C. Granja, K. Kudela, J. Jakubek, P. Krist, D. Chvatil, J. Stursa, and S. Polansky. Directional detection of charged particles and cosmic rays with the miniaturized radiation camera minipix timepix. *Nuclear instuments and methods in physics research section A : accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*, 911 :142, 2018.

- [104] S. Agostinelli, J. Allison, K. a. Amako, J. Aposolakis, H. Araujo, P. Arce, M. Asai, D. Axen, S. Banejee, G. Barrand, et al. Geant4—a simulation toolkit. *Nuclear instruments and methods in physics research section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 506 :250, 2003.
- [105] A. Schübel, D. Krapohl, E. Fröjd, C. Fröjd, and G. Thungström. A geant4 based framework for pixel detector simulation. *Journal of instrumentation*, 9 (12) :C12018.
- [106] M. Kociak, O. Stéphan, A. Gloter, L. F. Zagonel, L. H. G. Tizei, M. Tencé, K. March, J. D. Blazit, Z. Mahfoud, A. Losquin, S. Meuret, and C. Colliex. Seeing and measuring in colours : Electron microscopy and spectroscopies applied to nano-optics. *Comptes Rendus Physique*, 15 :158–175, 2014.
- [107] N. Yamamoto, H. Sugiyama, and A. Toda. Cherenkov and transition radiation from thin plate crystals detected in the transmission electron microscope. *Proc. R. Soc. Lond.*, 452 :2279–2301, 1996.
- [108] R. Loudon. The quantum theory of light. *Oxford University Press*, 2000.
- [109] F. Shao, S. Woo, N. Wu, R. Schneider, A. J. Mayne, S. Michaelis de Vasconcellos, A. Arora, B. J. Carey, J. A. Preuß, N. Bonnet, M. Och, and C. Mattevi. Substrate influence on transition metal dichalcogenide monolayer exciton absorption linewidth broadening. *Phys. Rev. Materials*, 06 :074005, 2022.
- [110] M. V. Durnev and M. M. Glazov. Excitons and trions in two-dimensional semiconductors based on transition metal dichalcogenides. *Phys.-Usp*, 61 :825, 2018.
- [111] B. Ganchev, N. Drummond, I. Aleiner, and V. Fal'ko. Three-particle complexes in two-dimensional semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 114 (10) :1079–7114, 2015.
- [112] L. F. Zagonel, S. Mazzucco, M. Tencé, K. March, R. Bernard, B. Laslier, G. Jacopin, M. Tchernycheva, L. Rigutti, F. H. Julien, R. Songmuang, and M. Kociak. Nanometer scale spectral imaging of quantum emitters in nanowires and its correlation to their atomically resolved structure. *Nano Lett.*, 11 :568–573, 2011.
- [113] L. H. G. Tizei, S. Meuret, K. March, K. Hestroffer, T. Auzelle, B. Daudin, and M. Kociak. A polarity-driven nanometric luminescence asymmetry in AlN/GaN heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 105 :143106, 2014.
- [114] J. Tang, V. R. Whiteside, H. Esmailpour, S. Vijayaragunathan, T. D. Mishima, M. B. Santos, and I. R. Sellers. Effects of localization on hot carriers in InAs/AlAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub> quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 106 :061902, 2015.



- [115] H. Esmailpour, V. R. Whiteside, J. Tang, S. Vijayaragunathan, T. D. Mishima, S. Cairns, M. B. Santos, B. Wang, and R. Sellers. Suppression of phonon-mediated hot carrier relaxation in type-II InAs/AlAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub> quantum wells :a practical route to hot carrier solar cells. *Prog. Photovoltaics : Res. Appl.*, 24 :591–599, 2016.
- [116] A. J. Nozik, G. Conibeer, and M. C. Beard. Advanced concepts in photovoltaics. *Royal society of chemistry*, 2014.
- [117] V. R. Whiteside, B. A. Magill, M. P. Lumb, H. Esmailpour, M. A. Meeker, R. R. H. H. Mudiyansele, A. Messenger, S. Vijayaragunathan, T. D. Mishima, and M. B. Santos. Valence band states in an InAs/AlAsSb multi-quantum well hot carrier absorber. *Sicond. Sci. Technol.*, 34 :025005, 2019.
- [118] Y. Harada, N. Kasamatsu, D. Watanabe, and T. Kita. Nanosecond-scale hot-carrier cooling dynamics in one-dimensional quantum dot superlattices. *Phys. Rev. B*, 93 :115303, 2016.
- [119] L. Yu, J. Hu, Y. Ma, and L. Zhao. Electron beam irradiation effects on GaN/InGaN multiple quantum well structures. *Semicond. Sci. Technol.*, 38 :105001, 2023.
- [120] V. V. Belykh, D. R. Yakovlev, M. M. Glazov, P. S. Grigoryev, M. Hussain, J. Rautert, D. N. Dirin, M. V. Kovalenko, and M. Bayer. Coherent spin dynamics of electrons and holes in CsPbBr<sub>3</sub> perovskite crystals. *Nat. Commun.*, 10 :673, 2019.
- [121] D. K. Sharma, S. Hirata, and M. Vacha. Single-particle electroluminescence of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals reveals particle-selective recombination and blinking as key efficiency factors. *Nat. Commun.*, 10 :4499, 2019.
- [122] A. Suhail, A. Saini, S. Beniwal, and M. Bag. Tunable optoelectronic properties of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for photodetectors applications. *J. Phys. Chem.*, 127 :17298–17306, 2023.
- [123] X. Li, W. Huang, A. Krajnc, Y. Yang, A. Shukla, J. Lee, M. Ghasemi, I. Martens, B. Chan, D. Appadoo, P. Chen, X. Wen, J. A. Steele, H. G. Hackbarth, Q. Sun, G. Mali, R. Lin, N. M. Bedford, V. Chen, A. K. Cheetham, L. H. G. Tizei, S. M. Collins, L. Wang, and J. Hou. Interfacial alloying between lead halide perovskite crystals and hybrid glasses. *Nat. Commun.*, 14 :7612, 2023.
- [124] J. Hou, P. Chen, A. Shukla, A. Krajnc, T. Wang, X. Li, R. Doasa, L. H. G. Tizei, B. Chan, T. D. Bennett, et al. Liquid-phase sintering of lead halide perovskites and metal-organic framework glasses. *Science*, 374 :621–625, 2021.
- [125] R. Shiloh, Y. Lereah, Y. Lilach, and A. Arie. Sculpturing the electron wave function using nanoscale phase masks. *Ultramicroscopy*, 144 :26–31, 2014.

- [126] H. Lourenço-Martins. Chapter three - development of phase-shaped electron energy-loss spectroscopy for nano-optics. *Advances in imaging and electron physics*, 222 :139–235, 2022.
- [127] H. Lourenço-Martins, D. Gérard, and M. Kociak. Optical polarization analogue in free electron beams. *Nature Physics*, 17 :598–603, 2021.
- [128] H. Kim, J. Im, K. Nam, G. H. Han, J. Y. Park, S. Yoo, MN. Haddadnezhad, S. Park, W. Park, J. S. Ahn, D. Park, M. S. Jeong, and S. Choi. Plasmon-exciton couplings in the MoS<sub>2</sub>/AuNP plasmonic hybrid structure. *Nature Physics*, 12 :22252, 2022.
- [129] S. Zu, B. Li, Y. Gong, Z. Li, P. M. Ajayan, and Z. Fang. Active control of plasmon-exciton coupling in MoS<sub>2</sub>-Ag hybrid nanostructures. *Advanced optical materials*, 4 :1419–1656, 2016.
- [130] L. H. G. Tizei, V. Mkhitarian, H. Lourenço-Martins, L. Scarabelli, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Tencé, J.-D. Blazit, X. Li, A. Gloter, A. Zobelli, F.-P Schmidt, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, O. Stéphan, and M. Kociak. Tailored nanoscale plasmon-enhanced vibrational electron spectroscopy. *American Chemical Society*, 5 :2973–2979, 2020.
- [131] J. Sun, Y. Li, H. Hu, W. Chen, D. Zheng, S. Zhang, and H. Xu. Strong plasmon–exciton coupling in transition metal dichalcogenides and plasmonic nanostructures. *Nanoscale*, 13 :4408, 2021.
- [132] Y. Zhou, G. Scuri, D. S. Wild, A. A. High, A. Dibos, L. A. Jauregui, C. S. K. De Greve, K. Pistunova, A. Y. Joe, T. Taniguchi, K. Watanabe, P. Kim, M. D. Lukin, and H. Park. Probing dark excitons in atomically thin semiconductors via near-field coupling to surface plasmon polaritons. *Nature Nanotechnology*, 12 :856–860, 2017.
- [133] W. Liu, J.-F. Carlin, N. Grandjean, B. Deveaud, and G. Jacopin. Exciton dynamics at a single dislocation in GaN probed by picosecond time-resolved cathodoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 109 : 042101, 2016.