



HAL
open science

Excitons dans le nitrure de bore hexagonal et ses homostructures en rotation : propriétés de volume, aux surfaces et aux interfaces

Sébastien Roux

► To cite this version:

Sébastien Roux. Excitons dans le nitrure de bore hexagonal et ses homostructures en rotation : propriétés de volume, aux surfaces et aux interfaces. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPAST074 . tel-04815489

HAL Id: tel-04815489

<https://theses.hal.science/tel-04815489v1>

Submitted on 3 Dec 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.

Excitons dans le nitrure de bore hexagonal et ses homostructures en rotation : propriétés de volume, aux surfaces et aux interfaces

*Excitons in hexagonal boron nitride and its twisted homostructures : bulk,
surface and interface properties*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 573 : interfaces : matériaux, systèmes, usages (INTERFACES)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes

Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans les unités de recherche GEMaC (Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS) et LEM (Université Paris-Saclay, ONERA, CNRS), sous la direction de Julien BARJON, professeur, la codirection de Annick LOISEAU, directrice de recherche, sous le co-encadrement de Christophe ARNOLD, ingénieur de recherche

Thèse soutenue à Châtillon, le 24 mai 2023, par

Sébastien ROUX

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Catherine JOURNET Professeure, LMI, Université Claude Bernard Lyon 1	Présidente
Gwénolé JACOPI Chargé de recherche, Institut Néel, Grenoble	Rapporteur & Examineur
Christophe VOISIN Professeur, LPENS, Sorbonne Université et Université Paris Cité	Rapporteur & Examineur
Claudio ATTACALITE Directeur de recherche, CINaM, Aix-Marseille Université	Examineur
Stéphane COLLIN Directeur de recherche, C2N, Université Paris-Saclay	Examineur
Cédric ROBERT Chargé de recherche, LPCNO, Insa Toulouse	Examineur

Titre : Excitons dans le nitrure de bore hexagonal et ses homostructures en rotation : propriétés de volume, aux surfaces et aux interfaces

Mots clés : Exciton, nitrure de bore hexagonal, homostructure de van der Waals, interfaces, dynamique, cathodoluminescence résolue en temps.

Résumé :

Le nitrure de bore hexagonal (hBN) est un semi-conducteur à large bande interdite qui joue un rôle stratégique dans la famille des matériaux 2D en raison de propriétés telles qu'une luminescence UV intense ou son rôle protecteur pour les autres matériaux 2D. L'assemblage de différents matériaux 2D pour former des hétérostructures de matériaux 2D (h2D) offre des perspectives intéressantes pour l'ingénierie de leurs propriétés optiques et électroniques. Cela nécessite une compréhension des propriétés intrinsèques de chaque matériau 2D, mais aussi des influences réciproques des matériaux assemblés les uns sur les autres, ainsi que des effets de surface et d'interface.

Cette thèse est centrée sur les propriétés des excitons à la base de la luminescence du hBN. Il s'agit d'étudier sur des cristaux hBN, leur dynamique spatiale et temporelle en volume, leur diffusivité et l'effet recombinant de la surface pour ensuite aborder en détail les phénomènes d'émission lumineuse aux interfaces entre deux cristaux de hBN désorientés formant une homostructure hBN-hBN en rotation. Ces études ont été réalisées avec le dispositif de cathodoluminescence (CL) résolue en temps du GEMaC, qui permet un contrôle spatial et temporel de l'excitation, bien adapté à l'étude de la dynamique excitonique. Les expériences ont été menées sur des monocristaux de hBN de différentes qualités selon leur technique de synthèse et sur des homostructures hBN-hBN assemblées à partir de fragments exfoliés de cristaux massifs.

L'étude de la dynamique de déclin de l'exciton libre en volume de différents cristaux hBN a d'abord permis de mesurer sa durée de vie radiative, qui est une donnée intrinsèque au matériau, à 27 ns. Cette très faible valeur nous a permis de comprendre l'origine de la forte efficacité de luminescence du hBN, qui est un sujet débattu depuis plus de 10 ans. Il est ainsi établi que l'efficacité de luminescence est due à la compacité spatiale de l'exciton qui rend sa désexcitation radiative particulièrement efficace. Le rôle des défauts cristallins sur la durée de vie de l'exciton est identifié et discuté à partir de l'étude comparative de cristaux de différentes qualités.

Ensuite, nous avons étudié la diffusion des excitons et leurs recombinaisons aux surfaces du hBN grâce à un nouveau protocole expérimental en CL qui utilise les recombinaisons de surface comme sonde de la diffusion de l'exciton. L'application du protocole a permis de mesurer la diffusivité hors du plan (jusqu'à $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le meilleur échantillon) et la vitesse de recombinaison de surface ($\geq 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). La surface de hBN se révèle être au niveau des plus recombinantes des semiconducteurs connus. Ces résultats ont été exploités pour dimensionner les homostructures hBN-hBN de façon à maximiser le transfert des excitons vers l'interface entre les deux cristaux.

Enfin, un phénomène de luminescence intense et large observé à 300 nm à l'interface des homostructures hBN-hBN désorientées a été étudié en détail. Une série d'expériences menées en excitation continue et en dynamique a permis d'établir que cette bande d'émission est alimentée de façon très efficace par le transfert et le piégeage d'excitons libres à l'interface. Son rendement quantique interne peut atteindre 100% pour des angles de désorientation proche de 30° . L'ensemble des résultats est cohérent avec l'attribution proposée pour cette bande à la recombinaison d'excitons auto-piégés à l'interface. L'étude des déclins de luminescence en fonction de la température a mis en évidence une barrière d'énergie à la formation des excitons auto-piégés de 10 meV et un potentiel de piégeage de l'interface pour les excitons de 100 meV aux angles de 11° et 15° .

Le dernier volet de la thèse traite de la fabrication de centres colorés dans le hBN par implantation ionique et irradiation électronique. L'effet de ces techniques sur la luminescence du hBN est étudié en CL et en photoluminescence afin d'évaluer l'application potentielle des centres créés pour les technologies quantiques.

Title : Excitons in hexagonal boron nitride and its twisted homostructures : bulk, surface and interface properties

Keywords : Exciton, hexagonal boron nitride, van der Waals homostructures, interfaces, dynamic, time-resolved cathodoluminescence.

Abstract :

Hexagonal boron nitride (hBN) is a wide bandgap semiconductor that plays a strategic role in the family of 2D materials due to properties such as intense UV luminescence or its protective role for other 2D materials. The assembly of different 2D materials to form 2D material heterostructures (h2D) offers interesting perspectives for engineering their optical and electronic properties. This requires an understanding of the intrinsic properties of each 2D material, but also of the reciprocal influences of the assembled materials on each other, as well as surface and interface effects.

This thesis focuses on the properties of the excitons underlying the luminescence of hBN. The aim is to study their spatial and temporal dynamics in the volume of hBN crystals, their diffusivity and the recombining effect of the surface, and then to study in detail the light emission phenomena at the interfaces between two disoriented hBN crystals forming a twisted hBN-hBN homostructure. These studies were carried out with the GEMaC's time-resolved cathodoluminescence (CL) device, which allows spatial and temporal control of the excitation, well suited to the study of excitonic dynamics. The experiments were carried out on hBN single crystals of different qualities according to their synthesis technique and on hBN-hBN homostructures assembled from exfoliated fragments of bulk crystals.

The study of the decay dynamics of the free exciton in volume of different hBN crystals first allowed us to measure its radiative lifetime, which is intrinsic to the material, at 27 ns. This very low value allowed us to understand the origin of the high luminescence efficiency of hBN, which has been a subject of debate for over 10 years. It has been established that the luminescence efficiency is due to the spatial compacity of the exciton which makes its radiative recombination particularly efficient. The role of crystal defects on the lifetime of the exciton is identified and discussed from the comparative study of crystals of different qualities.

Next, we studied exciton diffusion and recombination at hBN surfaces using a new experimental protocol in CL that uses surface recombination as a probe of exciton diffusion. The application of the protocol allowed the measurement of the out-of-plane diffusivity (up to $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for the best sample) and the surface recombination velocity ($\geq 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). The surface of hBN is found to be among the most recombining of known semiconductors. These results were used to design the hBN-hBN homostructures in order to maximise the transfer of excitons to the interface between the two crystals.

Finally, an intense and broad luminescence phenomenon observed at 300 nm at the interface of twisted hBN-hBN homostructures was studied in detail. A series of experiments carried out in continuous excitation and in dynamics have established that this emission band is very efficiently fed by the transfer and trapping of free excitons at the interface. Its internal quantum efficiency can reach 100% at twist angles around 30° . The overall results are consistent with the proposed attribution of this band to the recombination of self-trapped excitons at the interface. The study of luminescence decays as a function of temperature revealed an energy barrier to the formation of self-trapped excitons of 10 meV and an interface trapping potential for excitons of 100 meV at twist angles of 11° and 15° .

The final part of the thesis deals with the fabrication of color centers in hBN by ion implantation and electron irradiation. The effect of these techniques on the luminescence of hBN is studied in CL and photoluminescence in order to assess the application potential of the created centers for quantum technologies.

REMERCIEMENTS

Mes pérégrinations dans le monde des excitons et des matériaux 2D ont été faites d'errements, de fourvoiements et d'échecs, mais aussi de découvertes, d'émerveillement et de nombreux échanges. Outre l'aspect scientifique, ces expériences personnelles et rencontres enrichissantes ont permis de développer ma compréhension de mon fonctionnement propre et de celui de mes congénères humains. Cela m'a conduit, je le pense, à une existence plus simple, plus stable, et peut-être même, osé-je le dire, plus heureuse. À cet égard, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude envers les nombreuses personnes qui m'ont accompagné sur cette route qui a duré plus de trois années.

En premier lieu, à mes mentors Annick et Julien, qui ont su guider le navire au travers de multiples tempêtes et persévérer dans leur quête de transmettre de bonnes méthodes à un esprit aussi indiscipliné et rebelle que le mien. Je vous suis infiniment reconnaissant pour votre temps, votre patience et votre écoute. J'aimerais également remercier chaleureusement le jury de ma thèse, Catherine Journet, Gwénoél Jacopin, Christophe Voisin, Claudio Attacalite, Stéphane Collin et Cédric Robert, qui m'ont accompagné lors de l'étape finale. Je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à mes recherches, et pour les discussions fort intéressantes qui en ont émergées.

Je remercie de tout cœur le LEM et son personnel, aussi bien les permanents que les non permanents, pour l'accueil chaleureux que j'y ai reçu. J'ai eu la chance et la surprise d'assister non seulement à des moments d'intenses discussions scientifiques, mais aussi à des moments de festivités et de joie partagée d'une rare intensité. Pour n'en citer que quelques-uns, je garde des souvenirs inoubliables de la partie de billard faisant intervenir pas moins de 20 joueurs aux journées du laboratoire de 2021, des fameux « clips d'anniversaire » de Luis et Etienne, et des karaokés, surtout lorsque Armand nous dévoilait ses talents de chanteur ou que Gabriel nous éblouissait de son adresse à la danse. Que d'émotions que de penser à vous. Merci à tous.

Je tiens également à remercier les membres du GEMaC, que je visitais un peu plus rarement lors des campagnes d'expériences, et plus particulièrement l'équipe DIAM qui m'a accueilli ainsi que l'équipe OEN avec laquelle j'ai beaucoup collaboré. Mes séjours à Versailles ont été très agréables, grâce au cadre qui y est de toute beauté (quel parc!), mais surtout grâce à vous! Les séances d'expériences, les réunions DIAM, les moments de détente, les déjeuners, les discussions informelles, tout était formidable. Une pensée à Clarisse, qui m'a supporté des après-midis durant lors des irradiations électroniques!

Je voudrais ensuite faire part de ma gratitude envers la « Chatikolok », une grande maison avec sa terrasse et son jardin qui n'abrite pas moins de 10 personnes. Un grand merci aux propriétaires, Marek et Iwona, de faire vivre cet endroit.

Merci pour tous nos échanges. Un grand merci à tous les colocos que j'y ai croisé. Je ne connaissais personne en arrivant, et pourtant, j'y ai été accueilli comme un roi. Les choses les plus simples, comme faire la cuisine, un jeu de cartes ou prendre un café, avaient ici une saveur toute particulière. Vivre avec vous a apporté du piment et une touche de folie à mes années de thèse. Je vous aime fort.

Mille mercis à mes amis qui me suivent depuis longtemps. Rose, qui m'accompagne depuis le collège, ainsi que toute la famille Grosshans. Mes amis d'école d'ingénieurs : Oscar, Maki, Joff, Gaston, Tibère et bien d'autres que j'ai encore la chance de côtoyer. D'une manière extraordinaire, les moments passés à vos côtés ont le don de faire disparaître les préoccupations du quotidien pour laisser place à un sentiment de bien-être et de ravissement. Cela m'a énormément aidé lors des moments les plus difficiles de ma thèse et cela m'enchanté au quotidien.

La vie m'a réservé de nombreuses surprises et réjouissances, m'a entouré de personnes formidables et m'a guidé sur de magnifiques chemins. Je tiens donc à remercier ma famille que j'aime pour m'avoir donné naissance, pour m'avoir accueilli en leur sein et pour m'avoir accompagné toute ces années. Merci à Papa et Maman, à mes deux frères Samuel et Mathieu, à ma belle-sœur Adèle et au bébé qui va bientôt arriver. Je remercie également mes cousins, cousines, oncles, tantes et mes grands-parents. Avec nos caractères très différents, nous formons un ensemble unique où règnent l'amour, l'entraide, les discussions et la bienveillance. Quelle joie d'être parmi vous!

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
I État de l'art	5
I.1 Le hBN et les matériaux 2D	6
I.2 Propriétés des excitons libres dans le hBN	10
I.3 Recombinaisons de surface et diffusion de l'exciton libre	18
I.4 Défauts et qualité des cristaux de hBN	20
I.5 Applications des semi-conducteurs 2D en optoélectronique	22
I.6 Objectifs scientifiques de la thèse	26
II Méthodes expérimentales	27
II.1 Cristaux hBN massifs et préparation	28
II.2 Homostructures hBN-hBN	30
II.3 Microscopie électronique à balayage	33
II.4 Cathodoluminescence	37
II.5 Conclusion	43
III Dynamique de recombinaison de l'exciton libre dans le hBN massif	45
III.1 Présentation de l'expérience	46
III.2 Résultats expérimentaux	47
III.3 Analyse des résultats	49
III.4 Discussion – efficacité de luminescence du hBN	50
III.5 Conclusion	52
IV Recombinaisons de surface et diffusion de l'exciton libre dans le hBN	55
IV.1 Limites des mesures de diffusion en CL continue	56
IV.2 Protocole de mesure de la diffusion dans une direction donnée	57
IV.3 Résultats obtenus pour le hBN	63

IV.4 Conclusion	68
V Excitons auto-piégés aux interfaces hBN-hBN en rotation	71
V.1 Contexte de l'étude	72
V.2 Mise en évidence de la luminescence d'interface	73
V.3 Vers l'origine de la luminescence à 300 nm : quelques expériences significatives	75
V.4 Discussion – Origine de la luminescence à l'interface	79
V.5 Étude des excitons auto-piégés en TRCL	85
V.6 Conclusion	91
VI Fabrication de centres colorés dans le hBN	93
VI.1 Fabrication de centres colorés par implantation ionique	94
VI.2 Fabrication de centres colorés par irradiation électronique	98
VI.3 Conclusion	103
Conclusion & Perspectives	105
Communications issues de ce travail	111
Bibliographie	112

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans deux études mises à jour en 2023, la Commission Européenne a mis en évidence un risque élevé de pénurie d’approvisionnement de 51 « matières premières critiques », indispensables à des secteurs clés tels que la conversion et le stockage des énergies renouvelables, les technologies numériques, l’aérospatiale et la défense [1] [2]. Cette liste comprend des matériaux tels que les terres rares, le gallium, le lithium, ainsi que le cuivre, qui a récemment rejoint la liste [1]. En outre, de nombreuses chaînes industrielles liées à ces matériaux (allant du traitement des matériaux bruts à la fabrication de produits de haute technologie) ont peu à peu quitté l’Union Européenne [2], entraînant une dépendance accrue de l’UE vis-à-vis de fournisseurs externes. Par exemple, seuls 2% des panneaux photovoltaïques et 1% des ordinateurs, téléphones et tablettes sont fabriqués en Europe [2].

En parallèle, la raréfaction des matières premières et l’intensification de la demande entraînent des enjeux économiques colossaux liés à l’extraction et à l’industrialisation de ces ressources [3]. Dans de nombreux cas, en particulier lorsque la gouvernance des pays [4] est faible, l’exploitation de ces ressources conduit à des catastrophes écologiques et humanitaires [3]. Cette situation est en contradiction avec la démarche de développement durable que l’UE tente d’adopter [5].

Dans l’ensemble, la dépendance de l’UE à l’égard de matériaux rares et de leur industrialisation menace les ambitions de l’Union en termes de transition énergétique vers les énergies renouvelables [5], met en péril sa souveraineté économique [1] [2], et engendre indirectement des dégâts sociaux et environnementaux considérables en dehors de l’UE [3].

Dans un contexte géopolitique où les ressources sont devenues un enjeu crucial, la recherche en science des matériaux peut jouer un rôle important en limitant ou en remplaçant l’utilisation de « matières premières critiques », en améliorant l’efficacité des dispositifs existants ou en favorisant le développement de nouveaux types de dispositifs, notamment via l’utilisation de nouveaux matériaux. En outre, les innovations induites par la recherche peuvent constituer des avantages compétitifs qui permettraient aux acteurs industriels de l’UE de déployer ou de redéployer de nouvelles chaînes industrielles, sur lesquelles les technologies clés de l’UE pourraient s’appuyer sur le long terme.

Dans cette optique, la Commission européenne a lancé quatre initiatives de recherche à grande échelle, appelées projets Flagship, qui mettent l’accent sur le transfert de technologies vers l’industrie européenne. Trois d’entre eux sont étroitement liés à la science des matériaux : Batterie30+, pour les batteries, Quantum technologies Flagship pour

les ordinateurs quantiques, ainsi que le Graphene Flagship qui se concentre sur une nouvelle classe de matériaux, les matériaux 2D, et qui finance ce projet de thèse.

Les matériaux 2D sont des cristaux purement surfaciques d'une épaisseur atomique. Le premier à avoir été étudié expérimentalement est le graphène, un réseau hexagonal en nid d'abeilles d'atomes de carbone [6]. Outre sa flexibilité, sa légèreté et sa résistance, ce matériau présente des propriétés uniques de conductivité électrique et thermique. Depuis sa découverte, de nombreux autres matériaux 2D aux propriétés complémentaires, tels que la semiconduction et la ferroélectricité, ont été découverts.

L'assemblage de différents matériaux 2D, pour former des hétérostructures de matériaux 2D (h2D), multiplie le potentiel d'ingénierie des propriétés optiques et électroniques des matériaux 2D, et par là même leur potentiel d'applications. Pour maîtriser ces structures, il est nécessaire de comprendre non seulement les propriétés intrinsèques des matériaux 2D, mais aussi l'influence réciproque entre les matériaux assemblés, ainsi que les effets de surface et d'interface.

L'objectif du projet Flagship Graphene est de poursuivre la recherche fondamentale sur les matériaux 2D, qui a été initiée en Europe [6], de comprendre leur potentiel d'application, notamment grâce à l'utilisation d'h2D, et de transférer les connaissances et les savoir-faire de l'académie vers les industries européennes. Ainsi, le programme implique aussi bien des acteurs académiques que des acteurs industriels.

Ce projet de thèse fait partie du groupe de travail "Enabling Materials", un groupe du Flagship Graphene orienté sur la recherche fondamentale qui vise à développer des techniques de synthèse et de caractérisation des matériaux 2D ainsi que l'étude de leurs propriétés fondamentales.

Le projet de thèse porte sur le hBN, un semi-conducteur à grand gap très luminescent dans l'UV dont la structure est constituée d'un empilement de feuillets atomiques où les atomes de bore et d'azote alternent sur les sites d'un réseau en nid d'abeille. Il s'exfolie comme le graphène sous forme de mono ou multicouches atomiques. Du fait de sa structure et de son caractère isolant, il joue un rôle particulier dans la famille des matériaux 2D et s'est imposé comme une composante essentielle des hétérostructures 2D. Au delà des difficultés à le synthétiser, certaines de ses propriétés fondamentales, dont notamment ses propriétés de luminescence, restent encore mal connues ou mal comprises par la communauté scientifique, ce qui est un frein pour son potentiel d'application dans des domaines tels que l'émission UV, les technologies de l'information ou la métrologie.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'approfondir notre connaissance et notre compréhension des propriétés de luminescence dominées par des recombinaisons radiatives d'excitons dans le nitrure de bore hexagonal (hBN) et ses hétérostructures.

Le premier chapitre de cette thèse aborde la thématique des matériaux 2D et des excitons, en se focalisant sur les propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal (hBN). Un état de l'art de nos connaissances sur les mécanismes de luminescence dans ce matériau est présenté. Ce chapitre souligne également l'importance des surfaces et des interfaces des matériaux 2D, de leurs parents massifs et de leurs hétérostructures 2D (h2D) sur les propriétés des excitons. Toutefois, avant de pouvoir exploiter les effets excitoniques aux interfaces et aux surfaces, il est primordial de maîtriser les dynamiques spatiales et temporelles des excitons dans les expériences et les dispositifs, afin de contrôler leurs trajectoires dans les h2D et de les diriger vers les interfaces et les surfaces souhaitées. Au début de cette thèse, les connaissances sur la dynamique des excitons du hBN et sur les effets de surface et d'interface étaient encore très limitées.

Ainsi, cette thèse s'est concentrée sur trois problématiques majeures : la caractérisation de la dynamique spatiale

et temporelle des excitons dans le hBN, l'étude de l'effet de la surface libre du hBN sur la population d'excitons, et l'analyse des propriétés des excitons aux interfaces entre deux cristaux de hBN désorientés formant une homostructure hBN-hBN.

Le deuxième chapitre de cette thèse présentera les techniques de montage des échantillons massifs et d'assemblage des hétérostructures 2D (h2D). Les différentes géométries des échantillons permettront d'étudier au choix les excitons dans le volume, à la surface hBN-air ou aux interfaces entre deux cristaux dans une h2D. Les techniques expérimentales seront présentées, et en particulier la cathodoluminescence (CL) et cathodoluminescence résolue en temps (TRCL) qui se révéleront particulièrement adaptées à l'étude de la dynamique excitonique dans le hBN.

Le chapitre 3 sera consacré à la dynamique temporelle de l'exciton libre dans le hBN. Nous montrerons comment nous mesurerons le temps caractéristique de la désexcitation radiative de l'exciton, ce qui permettra de comprendre l'origine de la forte luminescence du hBN. Nous identifierons de plus l'effet des défauts sur la dynamique de l'exciton libre et mettrons au point une nouvelle technique pour caractériser de façon quantitative la qualité des échantillons de hBN.

Dans le chapitre 4, nous nous intéresserons à la dynamique spatiale de l'exciton. Nous mettrons au point un nouveau protocole expérimental pour mesurer la longueur de diffusion de l'exciton en CL, puis l'appliquerons à des échantillons de hBN. Nous en déduirons les données physiques permettant de quantifier la dynamique spatio-temporelle des excitons dans des échantillons de hBN de référence, ce qui ouvrira la porte au contrôle des flux d'excitons dans le hBN et ses hétérostructures. Nous étudierons également l'effet de la surface hBN-air sur la population d'excitons d'un cristal massif.

Le chapitre 5 exploitera les résultats sur la dynamique de l'exciton pour diriger, lors d'expériences CL, les flux d'excitons vers une interface entre deux cristaux de hBN formant une homostructure hBN-hBN. Ce contrôle permettra de réaliser une étude détaillée, par cathodoluminescence en flux continu et résolu en temps, d'un phénomène de luminescence localisé à l'interface des deux cristaux et d'en déterminer la nature. Différentes études révéleront une modification drastique de la dynamique de l'exciton et du mécanisme de désexcitation radiative au niveau de l'interface.

Enfin, dans un dernier chapitre un peu à part, nous nous intéresserons à la fabrication contrôlée de défauts ponctuels dans le hBN, qui sont sources d'émission de photons unique, propriété qui présente, nous le verrons, un potentiel d'application pour les technologies quantiques.

CHAPITRE

I

ÉTAT DE L'ART

Sommaire

I.1	Le hBN et les matériaux 2D	6
I.1.1	Le nitrure de bore	6
I.1.2	Les matériaux 2D	7
I.1.3	Les hétérostructures 2D	8
I.1.4	Les interfaces entre matériaux 2D	9
I.1.5	Le hBN, élément incontournable des hétérostructures 2D	9
I.2	Propriétés des excitons libres dans le hBN	10
I.2.1	Introduction sur l'exciton dans les semiconducteurs	10
I.2.2	Propriétés électroniques du hBN	11
I.2.3	L'exciton dans hBN	12
I.2.4	État de l'art sur la dynamique de recombinaison de l'exciton libre	14
I.2.5	L'exciton dans les couches atomiques	16
I.3	Recombinaisons de surface et diffusion de l'exciton libre	18
I.3.1	Vitesse de recombinaison de surface	18
I.3.2	Diffusion de l'exciton libre	19
I.3.3	Etat de l'art sur la diffusion de l'exciton dans les matériaux 2D	19
I.4	Défauts et qualité des cristaux de hBN	20
I.4.1	Luminescence du hBN : au-delà de la luminescence excitonique	20
I.4.2	Caractérisation optique du hBN	21
I.5	Applications des semi-conducteurs 2D en optoélectronique	22
I.5.1	Les matériaux 2D pour l'optique quantique	23
I.5.2	Contrôle des excitons dans les h2D	24
I.5.3	Les premiers résultats sur l'homostructure hBN-hBN en rotation	25
I.6	Objectifs scientifiques de la thèse	26

Cette thèse est consacrée à l'étude des excitons dans le nitrure de bore hexagonal (hBN) et ses hétérostructures 2D. Le rôle de ce premier chapitre est d'introduire le sujet, son contexte, et les objectifs scientifiques qui ont guidé les travaux de recherche exposés dans ce manuscrit.

Nous présenterons la famille des matériaux 2D et de leurs parents 3D dont fait partie le hBN. La possibilité de les assembler entre eux pour former des hétérostructures 2D (h2D) offre de larges perspectives d'ingénierie des propriétés optiques des matériaux, basées en particulier sur la physique des excitons. Nous présenterons ce qu'est un exciton, ses propriétés fondamentales dans le hBN, et comment les hétérostructures permettent de modifier ses propriétés pour les adapter à différents types d'applications.

I.1 Le hBN et les matériaux 2D

I.1.1 Le nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN) n'existe pas dans la nature. Sa première synthèse fût réalisée par mégarde en 1842 par William H. Balmain [7]. Le résultat était une substance blanche, poreuse, inerte, qui se réduit facilement en poudre. L'azote et le bore se situent de part et d'autre du carbone dans la classification périodique des éléments. Les matériaux BN sont des composés ioniques isoélectroniques du carbone $[1s^2]2s^22p^2$, qui compte 4 électrons de valence par site atomique. Les différentes possibilités d'hybridation des orbitales s et p amènent une grande variété d'allotropes stables des composés BN, représentés sur la figure I.1. Certains sont en en hybridation sp^3 , avec 4 orbitales de ce type par atome. Les orbitales sp^3 forment 4 liaisons fortes de type covalentes. C'est le cas du BN cubique (cBN) et du BN wurtzite en (wBN).

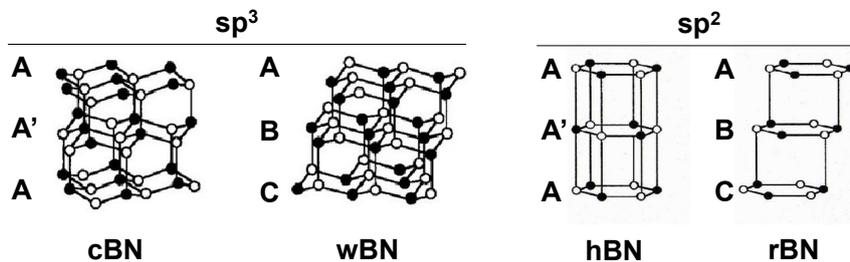


FIGURE I.1 – Structure cristalline des allotropes du BN en hybridation sp^3 : le BN cubique (cBN) et le BN wurtzite (wBN), et des allotropes en hybridation sp^2 : le BN hexagonal (hBN), et le BN rhomboédrique (rBN). Les atomes de bore sont représentés en noir, et les atomes d'azote en blanc. Extrait de [8].

Pour les allotropes en hybridation sp^2 , les 3 orbitales sp^2 sont à l'origine de trois liaisons covalentes σ dans un même plan. L'hybridation sp^2 donne un caractère lamellaire à ces composés puisque le réseau de liaisons σ forme des feuillets d'atomes dans lesquels les atomes sont fortement liés les uns aux autres. La dernière orbitale p_z est couplée avec les orbitales p_z des atomes voisins du même feuillet, ce qui signifie que l'ensemble des liaisons chimiques directes sont satisfaites au sein des plans atomiques.

Les feuillets d'atomes sont liés les uns aux autres par des interactions indirectes de type dipôle-dipôle entre les orbitales p_z (liaisons π de type Van der Waals). Les allotropes en hybridation sp^2 les plus stables sous la forme 3D sont le nitrure de bore rhomboédrique (rBN) en empilement ABC, et le nitrure de bore hexagonal (hBN) en empilement AA', qui est le matériau qui a été étudié au cours de la thèse. L'orbitale p_z pointe de part et d'autre du plan atomique et est responsable des principales propriétés optiques et électroniques du hBN. Les propriétés optoélectroniques du hBN sont donc hautement sensibles à son environnement diélectrique, et on pressent qu'elles vont être modifiées à ses

surfaces et à ses interfaces.

D'autres allotropes moins stables existent en hybridation sp^2 : l'empilement AB, appelé le BN Bernal ou encore l'arrangement de plans désorganisé dans la direction hors du plan, appelé BN turbostatique (tBN).

La figure I.2 montre les différentes manières d'empiler deux feuillets atomiques de BN et la nature des liaisons π qui en découle. On distingue les empilements symétriques dans lesquels les feuillets d'atomes ne sont pas tournés les uns par rapport aux autres (rotation inter-couche de 0°), et les empilements antisymétriques dans lesquels les plans atomiques sont tournés de 60° les uns par rapport aux autres (figure I.2). On remarque que les empilements stables de hBN et rBN ne présentent que des hétéro-liaisons π entre B et N (π^{B-N}), alors que les empilements les moins stables comportent des homo-liaisons π^{B-B} et π^{N-N} .

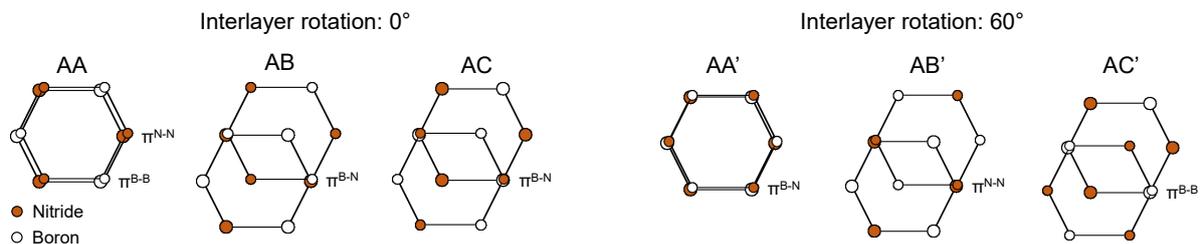


FIGURE I.2 – Différents empilements de deux plans atomiques de BN en hybridation sp^2 . La nature des liaisons π , qui dépend de l'empilement, est indiquée sur les schémas.

Le BN en hybridation sp^2 existe également en dimensionnalités réduites 2D, 1D ou 0D, illustrées sur la figure I.3. La forme purement 2D est un plan atomique unique de BN, aussi appelée monocouche de BN [9] [10]. Pour la forme 1D, on trouve des nanotubes, qui peuvent être vus comme des enroulements concentriques d'un ou de plusieurs feuillets de hBN [11] [12] [13]. Enfin, des nanoparticules 0D telles que les fullerènes de BN ont été synthétisées [14] [15].

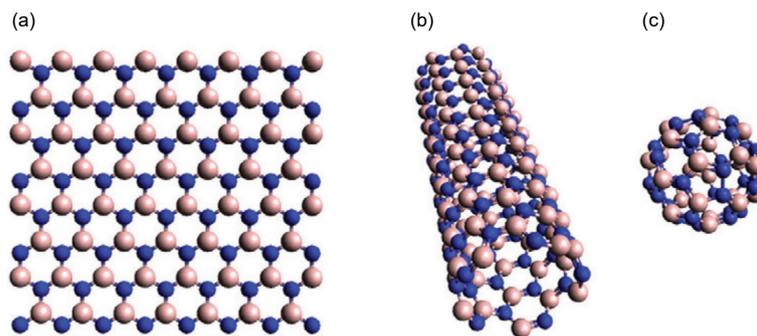


FIGURE I.3 – Structures cristallines de la monocouche de BN, d'un nanotube monoparoi de BN et d'une molécule fullerène de BN. [16].

I.1.2 Les matériaux 2D

Historiquement, le premier matériau 2D à avoir été étudié est le graphène, qui est un plan atomique isolé de la structure graphite. A. Geim et K. Novoselov ont isolé cette couche atomique depuis un cristal massif de graphite en utilisant une méthode de clivage mécanique, avec du rouleau adhésif et des pinces [6]. La fabrication et la caractérisation des propriétés électroniques du graphène [6] ont été récompensées par le prix Nobel de physique 2010 [17], qui a propulsé les recherches sur les nombreux autres matériaux 2D qui ont émergé depuis.

Il existe un panel varié de matériaux 2D, comme l'illustre la figure I.4, allant du semi-métal (graphène) [6], aux semi-conducteurs dans l'infrarouge (phosphore noir 2D ou phosphorene) [18], dans le visible (monocouche de dichalcogénures de métaux de transitions – TMDs) [19] [20] [21], dans l'UV (monocouche de BN) [9] [10], ou encore des matériaux magnétiques 2D tels que les monocouches de NiPS₃ [22] ou de FePS₃ [23].

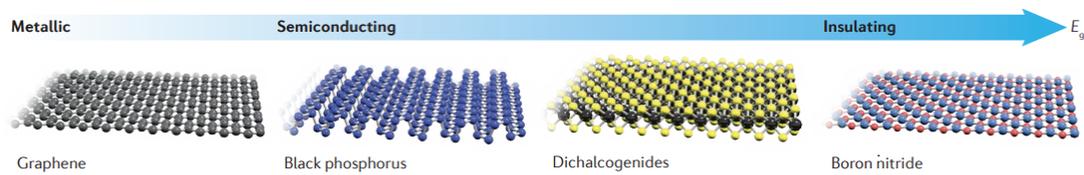


FIGURE I.4 – Différents types de matériaux 2D, allant du graphène, matériau métallique, à la monocouche de BN, semi-conducteur à grand gap. Issu de [24].

I.1.3 Les hétérostructures 2D

Une des perspectives les plus excitantes qu'offrent les matériaux 2D est leur capacité à être assemblés avec d'autres matériaux, 0D (nanoparticules), 1D (nanotubes, nanofils), 2D ou 3D, afin de former des hétérostructures, comme illustré sur la figure I.5.

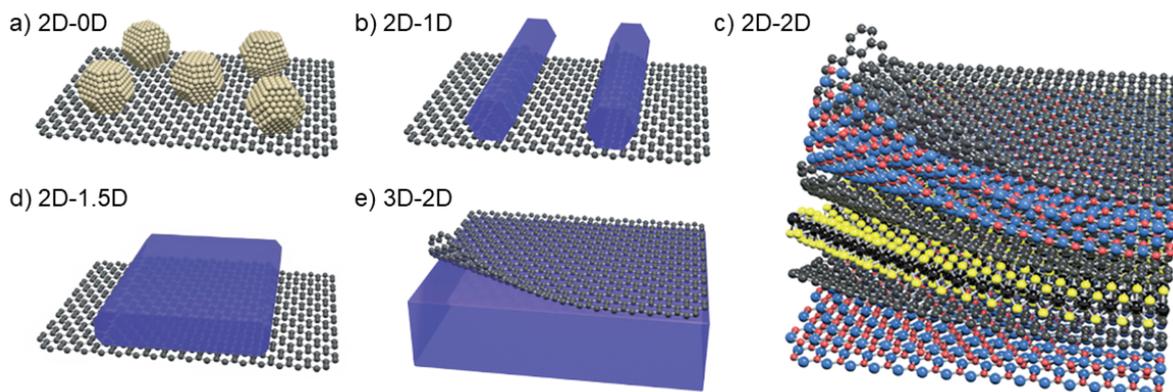


FIGURE I.5 – (a-e) Différents types d'hétérostructures à base de matériaux 2D. Extrait de [24].

Les hétérostructures composées de plusieurs cristaux 2D (h2D) sont aussi appelées hétérostructures de Van der Waals. Elles peuvent être assemblées avec de nombreux degrés de liberté : nature des matériaux, épaisseur des cristaux, angle de rotation entre les cristaux, géométrie de l'empilement ... La complexité potentielle de telles structures devient infinie, comme l'illustre la figure I.5 (c), lorsque de nombreux matériaux 2D sont assemblés entre eux.

Cela ouvre la possibilité d'adapter les propriétés de ces assemblages à tous types d'application, tels que le biomédical [25] [26], la métrologie [27] [28], la conversion d'énergie [29] ou encore les technologies de l'information [30][31][32]. Pour ce faire, il est nécessaire de bien comprendre les propriétés physiques, des cristaux en dimensionnalité 2D, de leurs parents 3D, les influences réciproques qu'ont les cristaux assemblés les uns sur les autres, mais également les effets de surface et d'interface.

Au cours de la thèse, je me suis intéressé aux homostructures hBN-hBN en rotation, l'une des h2D les plus simples

à assembler. Ces structures sont composées de deux cristaux de hBN posés l'un sur l'autre, mais avec des orientations cristallines différentes dans le plan, comme le montre la figure I.6. Elles sont l'objet du chapitre 5, et leurs propriétés optiques sont introduites dans la partie I.5.3.

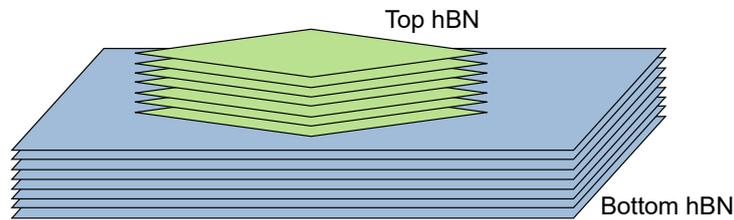


FIGURE I.6 – Schéma d'une homostrucure hBN-hBN en rotation.

I.1.4 Les interfaces entre matériaux 2D

Du fait de l'hybridation électronique sp^2 , les surfaces des matériaux 2D et de leurs parents massifs diffèrent des surfaces des semi-conducteurs classiques en hybridation sp^3 puisqu'elles ne présentent pas de liaisons covalentes non satisfaites, souvent appelées liaisons pendantes, mais seulement des liaisons π non satisfaites, dont l'influence sur les propriétés optiques et électroniques des matériaux est encore mal comprise.

Ces interfaces parfaitement planes jouent un rôle tout particulier puisqu'elles constituent des singularités de structure dans les h2D, desquelles peuvent émerger de nouveaux phénomènes physiques. Par exemple, la rotation entre deux feuillets de même nature engendre des effets de Moiré, comme illustré sur la figure I.7. Aux grands angles, la périodicité du Moiré devient faible et la structure de l'interface s'assimile plutôt à celle d'un quasi-cristal 2D.

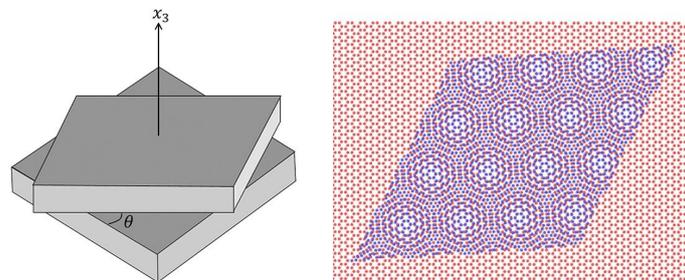


FIGURE I.7 – Illustration du super-réseau Moiré qui émerge de l'empilement de deux réseaux 2D hexagonaux identiques désorientés de 7.4° . Issu de [33].

Compte tenu de la diversité des matériaux 2D et des différentes manières de les empiler, les structures des interfaces peuvent être aussi complexes que variées, et les propriétés qui en émergent sont riches. Par exemple, les propriétés électroniques du graphène sont modifiées par l'angle de rotation entre le graphène et le feuillet de hBN utilisé comme substrat [34]. Ou encore, des propriétés de supraconducteur apparaissent pour deux feuillets de graphène désorientés de 1.1° [35].

I.1.5 Le hBN, élément incontournable des hétérostructures 2D

Le hBN est le substrat idéal pour préserver les autres matériaux 2D, puisqu'il est inerte chimiquement, isolant électriquement, et atomiquement plan. En 2010, Dean et al. montrent que la mobilité des électrons dans le graphène

est décuplée si le feuillet est déposé sur un substrat hBN plutôt que sur un substrat SiO_2 [36]. La mobilité du graphène a ensuite été accrue en l'encapsulant entre deux cristaux de hBN [26]. Le hBN s'est également révélé excellent pour améliorer les propriétés optiques des TMDs [37].

L'encapsulation dans du hBN joue le rôle d'une barrière de passivation, et facilite l'étude des propriétés fondamentales des matériaux 2D sensibles à leur environnement chimique, tels que le phosphore noir, le CrI_3 , le CrBr_3 ou encore le InSe, ainsi que leur intégration dans des dispositifs [38] [39] [40] [41] [42].

Enfin, le hBN peut être utilisé comme un isolant diélectrique entre deux matériaux 2D, facilement ajustable via le nombre de couches employées, afin de contrôler leur couplage électrique [43]. La figure 1.8 illustre ces différentes manières d'utiliser le hBN au sein des h2D.

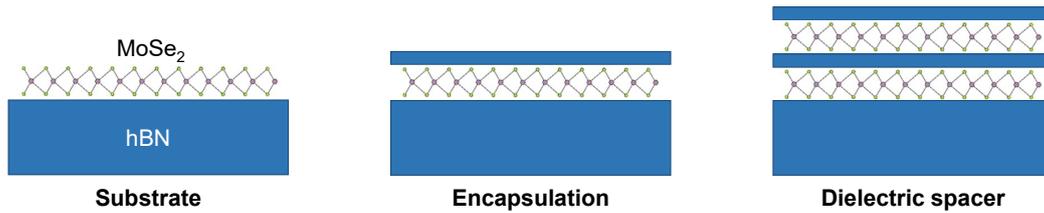


FIGURE 1.8 – Schéma illustrant les utilisations classiques du hBN dans les h2D, en tant que substrat, encapsulant, ou isolant diélectrique. Issu de [44]

En revanche, le hBN n'est pour le moment que très peu exploité pour ses propriétés électroniques, optiques ou excitoniques propres. L'approche de ce travail est de chercher à mieux comprendre les propriétés du hBN du point de vue fondamental, avec la perspective de faire émerger des applications pour ce semiconducteur à large bande interdite. Nous nous concentrerons sur les propriétés optiques et notamment celles des excitons du hBN.

I.2 Propriétés des excitons libres dans le hBN

I.2.1 Introduction sur l'exciton dans les semiconducteurs

Lorsque l'on excite un semi-conducteur avec une énergie supérieure au gap électronique, des électrons de la bande de valence sont promus dans la bande de conduction. Il en résulte une population d'électrons dans la bande de conduction (charge $-q$), et une population d'électrons manquants dans la bande de valence (charge $+q$), appelés trous. L'interaction coulombienne entre un électron et un trou peut former un état lié, appelé exciton, qui est caractérisé notamment par l'énergie de liaison E_B qui lie les deux particules, ainsi que la distance moyenne entre électron et trou $\langle d_{eh} \rangle$. La définition de l'exciton a été donnée par Frenkel, comme une onde d'excitation sans déplacement de charge [45].

On peut décrire cette onde de deux façons différentes. La première consiste à considérer indépendamment les deux particules, avec les vecteurs positions de l'électron r_e et du trou r_h , et leurs masses effectives m_e et m_h . La deuxième manière consiste à considérer le vecteur position du centre de masse $R = \frac{m_e r_e + m_h r_h}{m_e + m_h}$, de masse effective $M = m_e + m_h$, qui décrit le mouvement de l'ensemble, ainsi que la coordonnée réduite $r = r_e - r_h$ et la masse réduite μ , telle que $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$, qui permettent de décrire le mouvement relatif d'une particule par rapport à l'autre. Comme pour l'atome d'hydrogène c'est cette deuxième approche qui est la plus fructueuse.

Dans les matériaux de large constante diélectrique, l'interaction entre électron et trou est écrantée par le nuage

d'électrons, et la distance électron – trou moyenne ($\langle d_{eh} \rangle$) est grande devant la distance interatomique. Le potentiel d'interaction entre électron et trou n'est alors pas sensible à l'ordre local du réseau d'atomes et la théorie de la masse effective s'applique aux excitons [46] [47]. Dans ce cas, le modèle développé par Wannier [48] permet de décrire les principales propriétés de l'exciton, par analogie avec la physique de l'atome d'hydrogène. L'énergie de liaison E_b de l'état fondamental de l'exciton est donnée par :

$$E_b = \frac{\mu}{m_0} \frac{R_H}{\epsilon^2} \quad (\text{I.1})$$

Avec m_0 la masse de l'électron libre dans le vide, R_H la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène égale à 13.6 eV et ϵ la permittivité diélectrique du matériau. La distance moyenne électron-trou est alors donnée par :

$$\langle d_{eh} \rangle = \frac{3}{2} \frac{\epsilon}{\mu} a_H \quad (\text{I.2})$$

où a_H est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène valant 0.53 Å.

Dans les matériaux à faible constante diélectrique, tels que les polymères semi-conducteurs, l'interaction e-h est peu écrantée et l'exciton est très compact. Dans ce cas, les propriétés excitoniques sont influencées par l'ordre local, et l'approximation de la masse effective et le modèle de Wannier ne s'appliquent plus.

Comme la bande interdite d'un semiconducteur, un exciton peut avoir un caractère direct ou indirect. Lorsque l'électron et le trou ont le même vecteur d'onde, l'exciton est direct (dX) et sa recombinaison conserve la quantité de mouvement, comme l'illustre la figure I.9. Lorsque l'électron et le trou n'ont pas le même vecteur d'onde, l'exciton est indirect (iX) et sa recombinaison nécessite l'émission simultanée d'un phonon afin de conserver la quantité de mouvement, comme le montre la figure I.9.

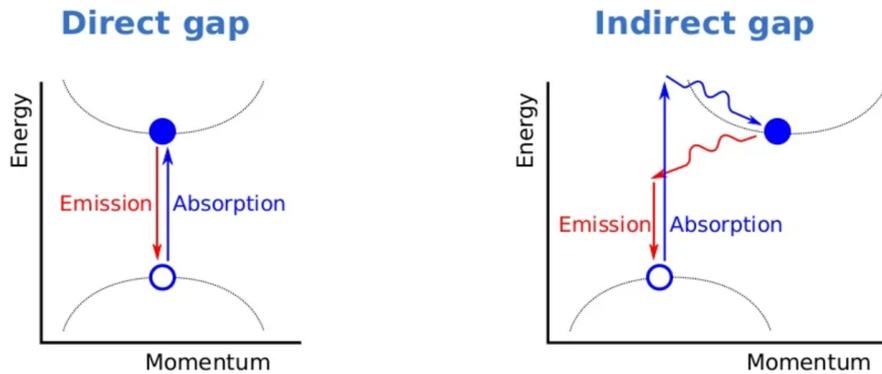


FIGURE I.9 – Schéma de la structure de bande d'un exciton direct et d'un exciton indirect. Les flèches droites représentent des photons, les flèches ondulées représentent des phonons.

Enfin, on parle souvent d'excitons brillants lorsque la recombinaison radiative de l'exciton est forte, et d'excitons noirs lorsqu'elle est très improbable, voir interdite, par une règle de sélection de spin par exemple.

I.2.2 Propriétés électroniques du hBN

Les premiers calculs théoriques sur la structure de bande des électrons dans le hBN apparaissent dans les années 50, en approximation des liaisons fortes, et prédisent le caractère isolant du hBN [49] [50]. Dès les années 80, un consensus apparaît sur le caractère indirect du gap du hBN avec des calculs ab initio issus de la théorie de la fonctionnelle de la

densité (Density Functional Theory – DFT) [51]. La valeur du gap est estimée aux alentours de 6 eV dans les années 2000 avec la méthode GW développée par Hetin [52]. La figure I.10 (a) montre la zone de Brillouin du hBN, et la figure I.10 (b) la structure de bande électronique calculée le long des arrêtes de la zone de Brillouin par Arnaud et al [53]. Les travaux théoriques convergent vers un gap indirect en KM environ 0.5 eV en dessous du gap direct en HH [54] [53].

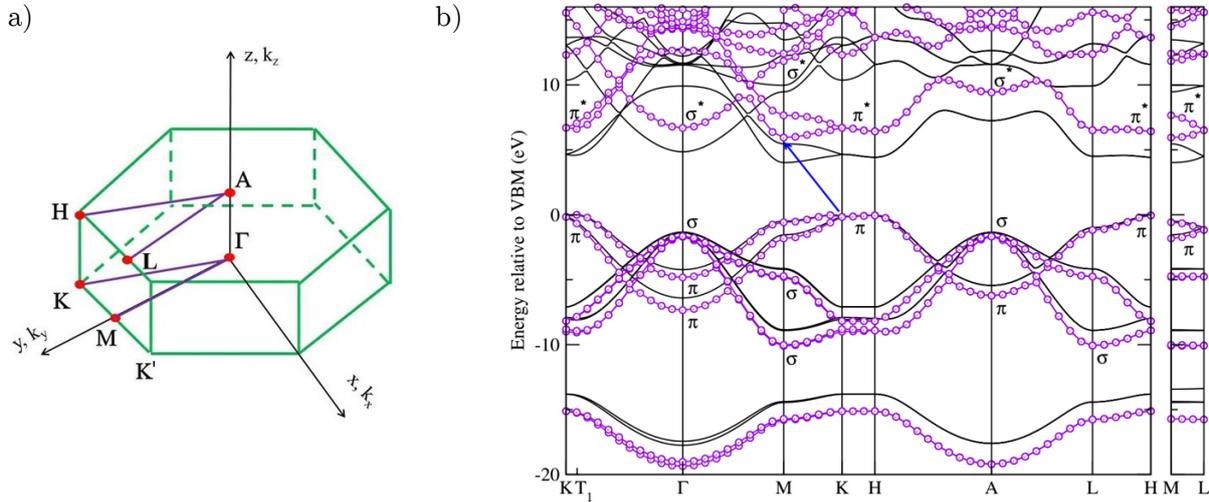


FIGURE I.10 – (a) Zone de Brillouin de la maille hexagonale du hBN. (b) Structure de bande électronique du hBN calculée par les méthodes ab-initio GW (cercles) et DFT-LDA (traits pleins). [53].

I.2.3 L'exciton dans hBN

En 2004, des cristaux hBN d'excellente qualité voient le jour grâce à la méthode de synthèse Haute Pression Haute Température (HPHT) développée au laboratoire NIMS [55][56]. Des expériences de cathodoluminescence (CL) sur ces cristaux révèlent que la luminescence est dominée la recombinaison radiative des excitons. En général, la recombinaison radiative d'exciton indirect est très peu efficace, les auteurs suggèrent donc que malgré le gap électronique indirect du hBN, les transitions optiques sont liées à des excitons directs [55]. Ces travaux ont ouvert un débat important dans la communauté scientifique qui a duré une dizaine d'années.

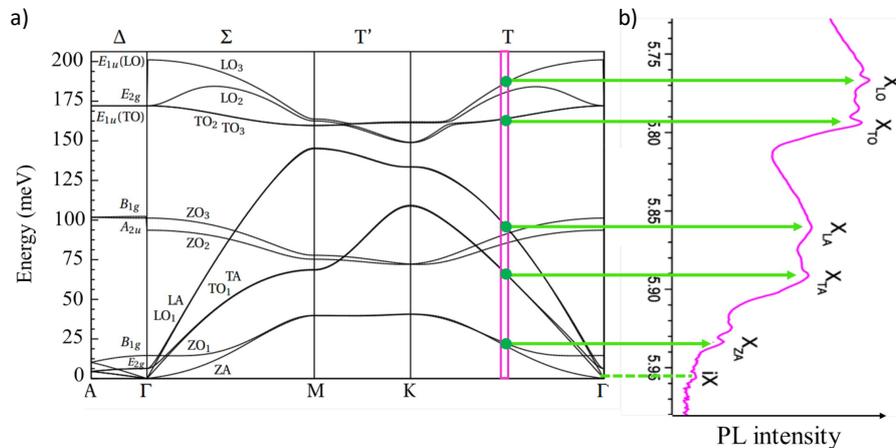


FIGURE I.11 – (a) Spectres de dispersion des différents modes de phonons dans le hBN. (b) Spectre de photoluminescence de l'émission de l'exciton libre du hBN. Issu de [57].

En 2016, Cassabois et al ont montré la bonne corrélation entre l'énergie d'émission des excitons de hBN avec l'énergie des phonons (LO, TO, LA, TA et ZA) ayant un moment situé au milieu de Γ K dans la zone de Brillouin [58], comme l'illustre la figure I.11. Cela a confirmé la nature indirecte des excitons donnant lieu à la luminescence dans le hBN. Noter qu'avant ces travaux, les raies de luminescence de l'exciton libre étaient notées S et simplement numérotées en partant des hautes énergies (S1 = X_{TA} , S2 = X_{TO} , ...).

Les calculs ab initio GW + BSE pour l'exciton indirect du hBN au milieu de Γ K ont été réalisés par la suite par Sponza et al [59], donnant une énergie de liaison de 350 meV, comme le montre la figure I.12 (a). Avec un dispositif de cathodoluminescence calibré en intensité, Schué et al ont mesuré l'efficacité de la luminescence de l'exciton libre dans un hBN HPHT 3D en fonction de la température et l'ont comparée à celle d'un diamant [60]. Cette efficacité correspond à la proportion des paires e-h générées qui se recombinent par le canal radiatif de l'exciton libre. Lorsque l'énergie de liaison de l'exciton est faible devant l'énergie thermique, les excitons se dissocient, ce qui provoque une chute de l'efficacité de leur luminescence. La figure I.12 (b) montre que la chute de l'efficacité de luminescence du diamant est bien décrite pour une énergie de liaison de 70 meV. Pour le hBN, on n'observe pas de chute significative de l'efficacité de luminescence jusqu'à 300 K, on en déduit une énergie de liaison en accord avec l'énergie de liaison de 350 meV calculée [59]. Ces travaux ont permis de préciser la valeur du gap électronique du hBN à 6.25 eV.

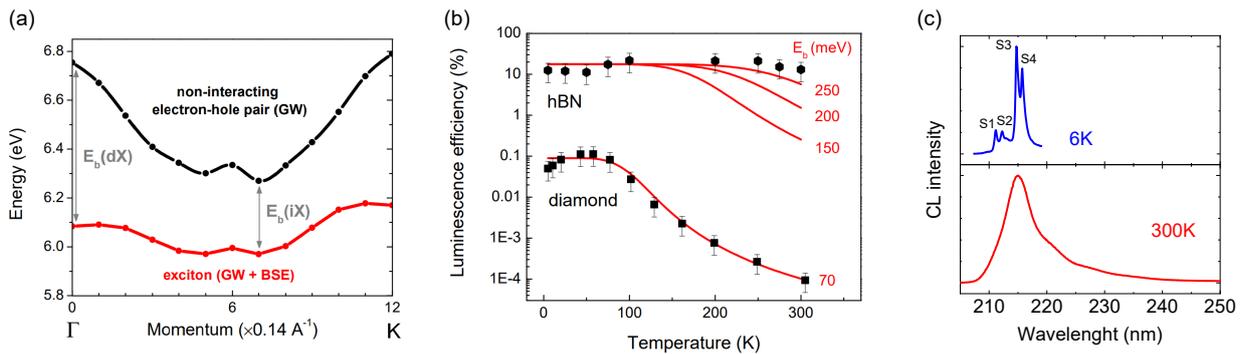


FIGURE I.12 – (a) Dispersion des excitons dans le hBN par rapport à la paire e-h sans interaction le long de la direction Γ K. Les flèches verticales indiquent les énergies de liaison E_b pour les excitons directs (dX) et indirects (iX). Issue de calculs ab initio [59]. (b) Efficacité de luminescence (échelle logarithmique) du hBN et du diamant en fonction de la température. Les courbes (lignes rouges) correspondent à la dissociation thermique des excitons pour différentes énergies de liaisons E_b . Issu de [60]. (c) Spectres CL de la luminescence de l'exciton libre à 6 K et à 300 K enregistrés sur un cristal hBN HPHT à 15 kV, 65 pA.

Dans ces travaux précédents, l'efficacité de luminescence a été mesurée jusqu'à 50% sur le cristal hBN, bien au-dessus de ce qui est mesuré dans le matériau à gap indirect typique qu'est le diamant, et au niveau de matériaux à gap direct tel que le ZnO [60]. Du fait de sa forte énergie de liaison, la luminescence de l'exciton du hBN est stable jusqu'à température ambiante. Sur les spectres de la figure I.12 (c), on note qu'à 300 K, les différentes lignes de phonons observées à basse température [61], ne sont pas résolues du fait de l'élargissement thermique des bandes, si bien que le maximum du pic à 215 nm implique les recombinaisons assistées par les phonons optiques transverses et longitudinaux. Des faibles répliques phonons de ce pic composite se situent vers 221, 228 et 234 nm.

Ce n'est que récemment que la partie de la fonction d'onde représentant l'écart de distance entre électron et trou (coordonnée réduite) a pu être calculée par Fulvio Paleari au cours de sa thèse pour l'exciton indirect du hBN [62]. Elle est tracée sur la figure I.13 à l'échelle du réseau cristallin, dans le plan (a) et hors du plan (b), en fixant arbitrairement la

position du trou sur un atome d'azote. On note la forte anisotropie de l'exciton, qui s'étend sur plusieurs sites atomiques dans le plan, mais peu sur les plans atomiques adjacents. Dans le hBN, le modèle de Wannier décrit convenablement l'extension $\langle d_{eh} \rangle$ dans le plan, alors qu'il échoue pour d'autres propriétés sensibles à la symétrie locale, telles que l'extension $\langle d_{eh} \rangle$ hors du plan, la dispersion des excitons ou les règles de sélection pour l'excitation à 2 photons [63].

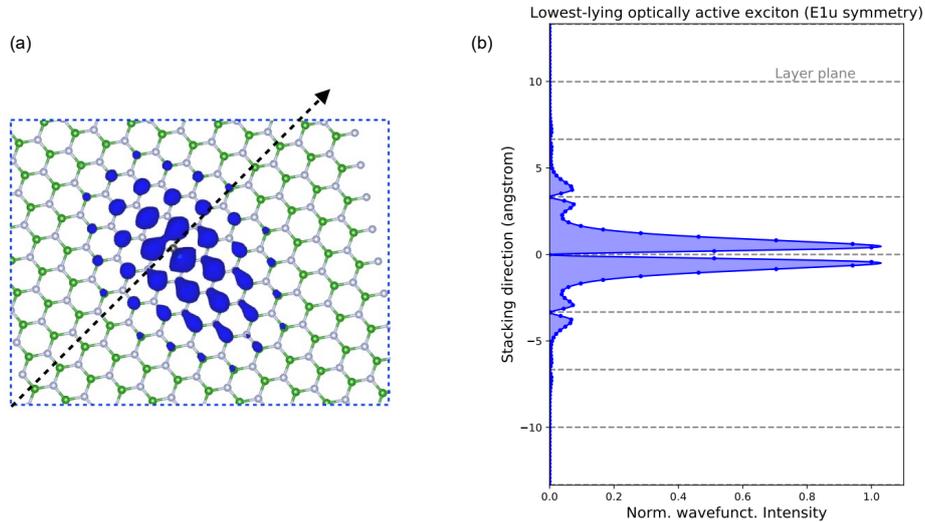


FIGURE I.13 – (a) Intensité de la fonction d'onde de l'exciton indirect pour $q=|\Gamma K|/2$ projetée dans le plan. La direction du vecteur q est indiquée avec la flèche noire. Issu de [62]. (b) Intensité de la fonction d'onde en projection hors du plan. 84% de la fonction d'onde est répartie autour du même plan atomique, 15% sur les deux plans atomiques voisins, et 1% au-delà. Figure issue d'une communication privée de Fulvio Paleari (CNR-ISM).

En résumé, l'exciton du hBN 3D est un exciton indirect et fortement lié, qui n'est que très partiellement décrit par le modèle de Wannier. Par ailleurs, malgré son caractère indirect, cet exciton est extrêmement brillant, comme le caractérise bien l'efficacité quantique interne (IQE) de l'exciton libre mesurée jusqu'à 50% dans le hBN [60]. Cette contradiction est aujourd'hui bien établie, mais son origine reste à être élucidée pour clore le débat ouvert en 2004 par l'équipe japonaise.

Est-ce que l'efficacité de luminescence de l'exciton indirect est liée à sa forte énergie de liaison de l'exciton? Est-ce le signe d'un temps radiatif court pour un exciton indirect? Dans le chapitre 3, la dynamique de recombinaison de l'exciton libre dans le hBN sera étudiée par cathodoluminescence résolue en temps, ce qui permettra de répondre à ces questions et de comprendre les raisons de la forte efficacité de luminescence du hBN.

I.2.4 État de l'art sur la dynamique de recombinaison de l'exciton libre

En cas de haute densité d'excitons, de nouveaux canaux non radiatifs ont été mis en évidence dans notre équipe par A. Plaud et al [64]. Il a analysé la chute d'intensité de la luminescence de l'exciton libre qui apparaît à forte densité d'excitons. La figure I.14 met en évidence la linéarité de la luminescence vis-à-vis de la densité de puissance lorsque l'excitation est diluée en défocalisant le faisceau. Au contraire, une recombinaison bimoléculaire est mise en évidence à forte densité de puissance et interprétée comme résultant de l'annihilation exciton-exciton (EEA). On retiendra que pour éviter les interactions exciton-exciton, il est nécessaire de travailler à faible puissance d'excitation.

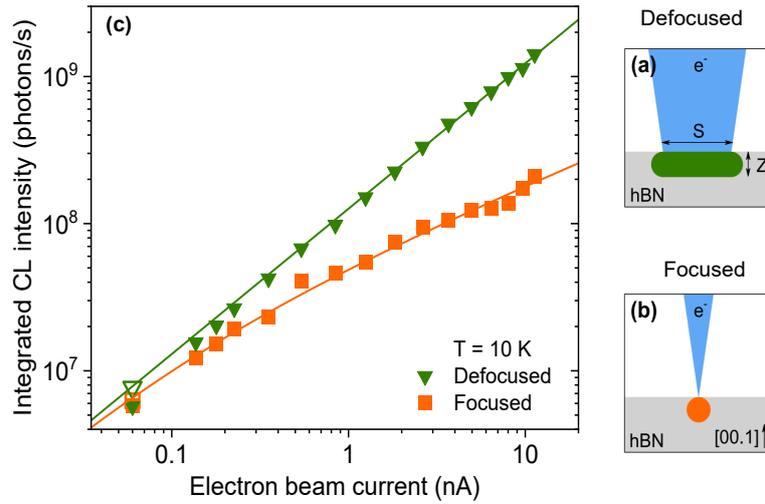


FIGURE I.14 – Schéma de l'excitation par un faisceau d'électrons défocalisé (a), et focalisé (b). (c) Intensité CL de l'exciton libre en fonction du courant pour un faisceau défocalisé ($S = 49 \mu\text{m}^2$) et pour un faisceau focalisé de 5 kV. Pour le faisceau défocalisé, une fonction linéaire est ajustée aux données expérimentales. Pour le faisceau focalisé, l'intensité de CL varie en racine carré du courant, ce qui met en évidence une recombinaison bi-moléculaire de type exciton-exciton. Issu de [64].

Cette étude a aussi permis d'analyser la dispersion des résultats de la littérature concernant la dynamique des excitons dans le hBN en photoluminescence résolue en temps (TR-PL), qui montrent aussi bien des déclin mono-exponentiels [65] [66] que multi-exponentiels [67]. En cas de recombinaison bimoléculaire, le déclin n'est pas mono-exponentiel, et suit le modèle suivant :

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{e^{-t/\tau}}{1 + \tau A [1 - e^{-t/\tau}]} \quad (\text{I.3})$$

Avec τ la durée de vie de l'exciton et A le coefficient EEA. Les ajustements des déclin de la littérature présentés en figure I.15 ont montré que le caractère multi-exponentiel des déclin observés s'explique par une recombinaison bimoléculaire et indiquent que la durée de vie de l'exciton libre dans ces échantillons est aux alentours de 1 ns.

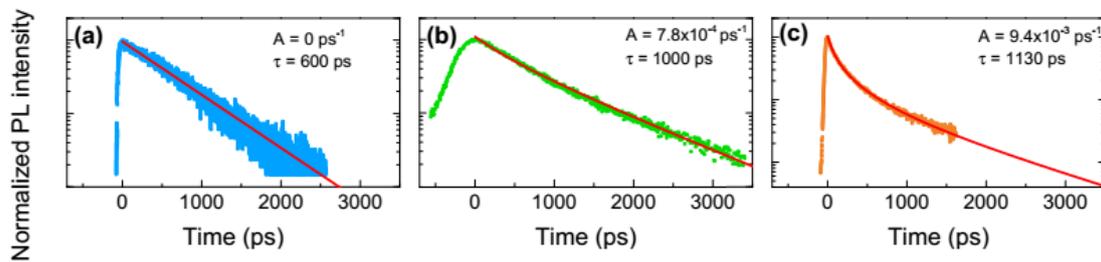


FIGURE I.15 – Déclin TRPL de la luminescence de l'exciton libre, filtrée à 215nm, à 10K, issus de la littérature : (a) [65], (b) [66], (c) [67]. Les ajustements sont issus du modèle de recombinaison bimoléculaire détaillé dans le texte. Figure issue de [44].

Pendant, ni le caractère très surfacique de l'excitation à 6.3 eV de la photoluminescence, ni le rôle des défauts ne sont discutés dans la littérature. On ne sait pas à quoi correspond ce temps de vie de 1 ns. Est-il lié à des effets de surface? Est-il dominé par la capture des excitons sur des défauts? Comment se compare-t-il au temps de vie radiatif de l'exciton libre? Ces questions seront traitées au chapitre 3.

I.2.5 L'exciton dans les couches atomiques

Les multicouches hBN

Des travaux théoriques ont montré que dans les cristaux de hBN, les états excitoniques sont séparés entre états de volume et états de surface, de plus faible énergie [68]. La différence d'énergie entre état de surface et état de cœur augmente avec l'épaisseur pour se stabiliser vers 150 meV au-delà de 10 couches. Cette énergie est suffisante pour capturer un exciton à la surface jusqu'à température ambiante, et produire une compétition entre les recombinaisons en volume et en surface.

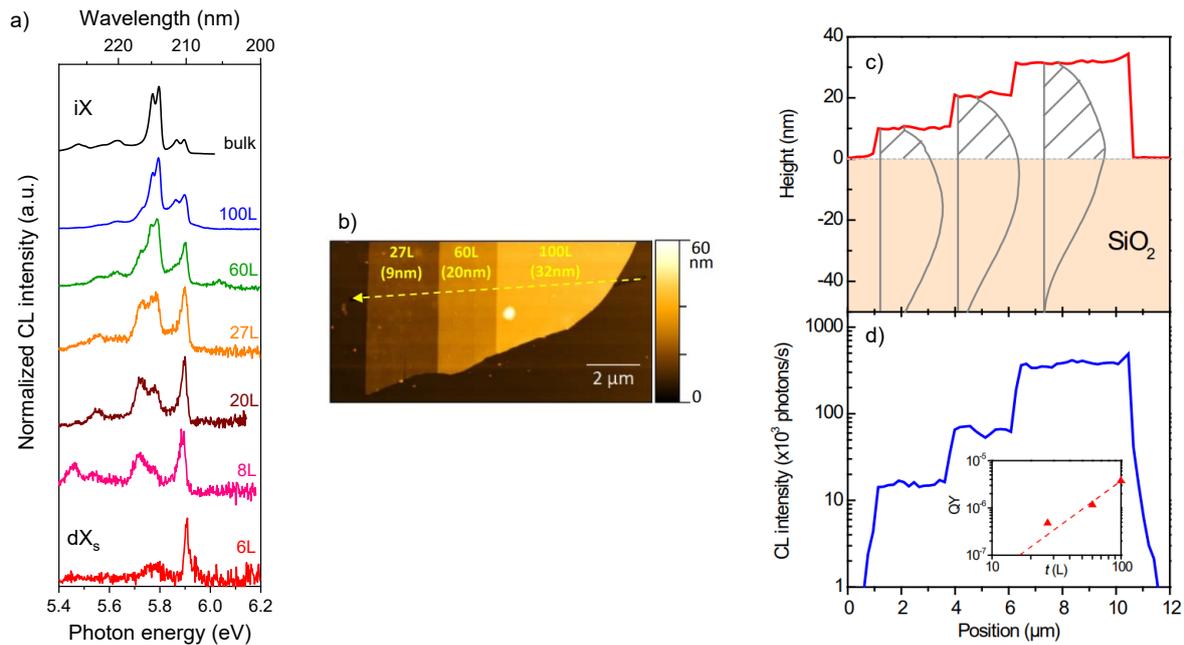


FIGURE I.16 – (a) Spectres CL d'un cristal hBN massif et de cristaux exfoliés d'épaisseurs 100, 60, 27, 20, 8 et 6 couches atomiques. 2 kV, 1 nA, $T=10$ K. b) Image AFM d'un cristal hBN exfolié mécaniquement. c) Profil AFM le long de la flèche jaune indiquée sur l'image AFM. Il révèle 3 marches d'épaisseur 27, 60 et 100 feuillets atomiques. d) Intensité CL filtrée à 213 ± 4 nm. En encart : les valeurs du rendement quantique interne (IQE) déterminées d'après l'intensité CL. Les échantillons analysés sont issus de cristaux massifs commerciaux de Saint-Gobain, et de leurs fragments exfoliés. Figure issue de [69] [44].

Ce phénomène est mis en évidence expérimentalement par une modification de la structure de l'émission lorsque l'épaisseur de hBN diminue, pour les couches fines entre 6 et 100L. C'est ce que montre la figure I.16 (a) sur cristaux exfoliés de différentes épaisseurs issus de poudre commerciale de Saint-Gobain. On observe la disparition de la série de raies dues aux différents phonons d'assistance dans la recombinaison radiative de l'exciton indirect du hBN (iX). Ceci se fait au profit d'une raie fine, notée dX_s, d'énergie 5.90 eV, qui présente les caractéristiques d'émission d'un exciton direct. La même raie a été observée sur des échantillons de référence HPHT [70]. Cette raie dX_s est attribuée à la recombinaison radiative de l'état de surface. En somme, l'émission des fines couches de hBN est le résultat d'une compétition entre une émission de volume et une émission surfacique, comme le montrent divers résultats expérimentaux et théoriques [69] [60] [68].

L'émission de cœur est particulièrement efficace [60], nous l'avons vu. Cependant une chute drastique de l'efficacité de luminescence des multicouches hBN a été observée à faible épaisseur [69]. Les figures (b) et (c) montrent que l' IQE

chute avec l'épaisseur à l'exposant 2. C'est sans doute la raison pour laquelle aucune recombinaison de l'exciton n'a pu être observée en dessous de 6 couches atomiques en CL [69]. Ces résultats indiquent que (i) le transfert des excitons depuis le cœur des cristaux vers les surfaces est efficace et que (ii) les excitons de surface sont peu brillants, malgré leur caractère direct prédit théoriquement [68].

Pour comprendre l'évolution de la luminescence du hBN lorsque l'on diminue l'épaisseur des cristaux, il faut donc comprendre le rôle de la surface sur les excitons, ainsi que les propriétés de diffusion de l'exciton. Ces deux sujets seront introduits dans la partie I.3 et traités dans le chapitre 4.

L'exciton dans la monocouche BN

Les travaux théoriques sur la structure de bande électronique de la monocouche de BN dans le vide sont tous en accord avec un gap direct en KK [71] [72] [73] [74] [75] [76] [68], et les calculs GW prédisent que sa valeur est d'environ 8 eV [77] [74] [68]. L'exciton de la monocouche serait donc également direct. Son énergie de liaison dépend de l'environnement diélectrique du feuillet, comme nous l'avons vu à travers le modèle de l'exciton de Wannier. Pour une couche isolée dans le vide l'écrantage sera plus faible que dans le cristal 3D. De plus, l'énergie de liaison d'un exciton 2D est 4 fois supérieure à celle d'un exciton 3D. On comprend donc qu'à 2D l'énergie de liaison va fortement augmenter. Les calculs [77] ont montré que l'énergie de liaison de la monocouche BN dans le vide est de 2 eV. Au final l'augmentation de gap est compensée par l'augmentation de l'énergie de liaison. C'est pourquoi l'énergie de l'exciton direct ne varie pas beaucoup entre la forme 3D (hBN) et 2D (monocouche). Elle se situe théoriquement aux alentours de 6 eV. Cet effet a été confirmé par des calculs plus récents [78].

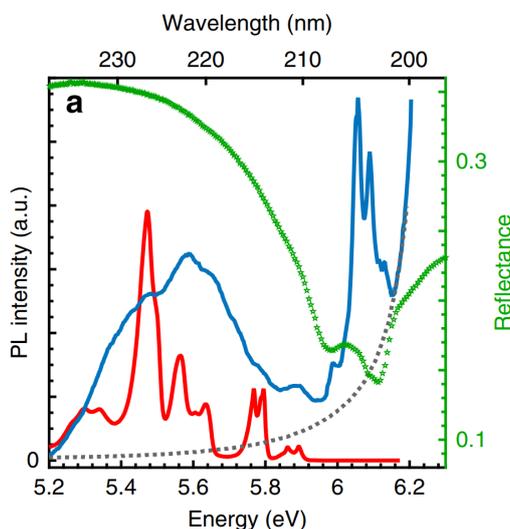


FIGURE I.17 – Photoluminescence d'une monocouche de BN épitaxiée sur graphite à 10 K. En vert : Spectre de réflectance, en bleu : spectre de photoluminescence (PL). En rouge, spectre d'émission d'un cristal hBN massif. En gris : Spectre d'émission de référence enregistré sur du graphite nu, montrant la lumière parasite provenant de l'excitation laser. Issu de [79].

La couche unique de BN est très peu brillante et sa luminescence intrinsèque n'a jamais été observée en CL. Sur le spectre PL présenté sur la figure I.17, on observe un double pic vers 6.1 eV. L'absence notable de décalage en énergie entre l'émission et l'absorption de l'exciton (minimum de réflectance) indique le caractère direct de l'exciton [79]. Ce caractère direct a ensuite été confirmé sur une monocouche de BN exfoliée depuis un cristal massif HPHT [80]. Ce-

pendant, la luminescence de l'exciton direct dans la monocouche y apparaît très faible, suivant la tendance de l'étude précédente de notre équipe en fonction de l'épaisseur.

Comme pour les TMDs, une transition d'un gap indirect à un gap direct est observée pour l'exciton entre la forme massive et la monocouche de BN. Ce phénomène devrait se répercuter par une augmentation de l'efficacité de la luminescence de la monocouche, comme observé sur le MoSe₂ [81], le MoS₂ [19] [82], le WSe₂ et le WS₂ [83] [21].

La très faible efficacité de luminescence de l'exciton direct de la monocouche BN et des multicouches hBN n'est pas encore comprise. Elle pourrait s'expliquer soit par un processus radiatif très peu efficace, i. e. à un temps de vie radiatif très long malgré le caractère direct de l'exciton de la monocouche, soit par la présence de canaux de recombinaisons non-radiatifs extrêmement efficaces, liés par exemple à une dégradation de la surface, à des interactions avec le substrat, ou encore à des effets de surface.

En résumé, l'exciton du hBN 3D est indirect mais extrêmement brillant. Cette contradiction à l'origine d'un débat scientifique ouvert en 2004 n'est pas encore comprise. Dans les empilements de plusieurs couches atomiques, des états excitoniques de surface coexistent avec les états de cœur et sont responsables de l'évolution des propriétés de luminescence du hBN à faible épaisseur. L'équilibre entre états de volume et états de surface est la conséquence de la diffusion des excitons du volume et des recombinaisons de surface, sujets introduits ci-après.

I.3 Recombinaisons de surface et diffusion de l'exciton libre

I.3.1 Vitesse de recombinaison de surface

L'effet de la surface sur une population d'excitons est caractérisé par la vitesse de recombinaison de surface, s , qui est définie comme le taux d'excitons qui se recombinent sur la surface, par unité de surface, par unité de temps, par unité de concentration d'excitons à la surface [84]. En termes d'unité, on a :

$$[s] = \frac{[Taux]}{[Surface] * [Concentration]} = \frac{s^{-1}}{m^2.m^{-3}} = m.s^{-1} \quad (I.4)$$

Ce paramètre est donc homogène à une vitesse, comme l'indique son nom.

La vitesse de recombinaison de surface pour les porteurs de charges minoritaires dans les semiconducteurs 3D dépend essentiellement de la densité de défauts à la surface et de leurs profondeurs dans le gap [85]. Elle varie typiquement entre 1 et 10⁶ cm.s⁻¹ [85] [86] [87] [88], et peut être réduite avec des stratégies de passivation [85] [89] [87].

Dans les semiconducteurs en hybridation sp³, la surface est couverte de liaisons électroniques de type σ insatisfaites (liaisons pendantes). Suivant la théorie de Schokley Read Hall pour les défauts ponctuels, lorsque les liaisons pendantes introduisent des niveaux profonds dans le gap, la vitesse de recombinaison de surface est généralement élevée [85] [89].

Dans les semiconducteurs 2D en hybridation sp², les orbitales p_z ne sont pas pendantes à la surface, dans le sens où elles sont appareillées avec les orbitales p_z des atomes voisins du même feuillet atomique. Elles sont cependant très sensibles à l'environnement diélectrique, puisqu'elles pointent hors du plan, et devraient avoir un rôle à jouer sur les recombinaisons de surface.

Par ailleurs, les recombinaisons aux surfaces sont promues par la diffusion des excitons vers les surfaces. Ces deux phénomènes sont intimement liés. La diffusion de l'exciton est présentée dans la partie qui suit.

I.3.2 Diffusion de l'exciton libre

Un gradient de concentration de particules est à l'origine de leur déplacement sous la forme d'un flux de diffusion. Les excitons libres n'échappent pas à ce phénomène. La longueur caractéristique de l'étendue spatiale de la diffusion L est donnée par la relation :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (I.5)$$

Avec D la diffusivité de l'exciton et τ la durée de vie de l'exciton au cœur du matériau. La diffusivité est le paramètre qui caractérise le matériau vis-à-vis du phénomène de diffusion.

Il existe deux types de déplacement pour l'exciton :

- Lorsque la distance moyenne électron-trou $\langle d_{eh} \rangle$ est de l'ordre de la distance interatomique, l'exciton interagit fortement avec le paysage énergétique local. De ce fait, il peut être piégé sur des sites de taille atomique polarisés, comme c'est le cas dans certains polymères semi-conducteurs [90] [91]. Le déplacement de l'exciton se alors fait par sauts d'un site à un autre. Les sauts peuvent être avec transfert de charge, par effet tunnel, ou sans transfert de charge, par interaction indirecte dipôle-dipôle (transfert Forster). Cela a été montré en comparant avec succès des données expérimentales [90] [91], avec des modèles théoriques décrivant la propagation par sauts de "petits polarons" [92] [93]. Les sauts se font dans des directions pseudo-aléatoires, qui construisent microscopiquement le processus de diffusion. Elle est généralement située entre 10^{-8} et 10^{-2} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K [94];
- Lorsque que la $\langle d_{eh} \rangle$ est grande devant la distance interatomique locale, l'exciton interagit peu avec le paysage énergétique local et l'onde excitonique se propage. L'onde excitonique subit des collisions sur les phonons et les défauts du réseau, collisions ralentissant le déplacement de l'exciton. Le régime de diffusion intrinsèque est atteint lorsque les défauts jouent un rôle négligeable sur la diffusivité de l'exciton. Ce régime limité par les collisions avec les phonons est observé dans les semi-conducteurs purs. Pour les porteurs minoritaires du silicium il est atteint typiquement pour des concentrations de dopants inférieures à $10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$ [95]. Il n'existe que peu de données sur la diffusivité de l'exciton dans les semiconducteurs classiques à température ambiante puisque les excitons sont généralement dissociés à 300 K. Dans le diamant, elle est de l'ordre de $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante [96].

I.3.3 Etat de l'art sur la diffusion de l'exciton dans les matériaux 2D

La diffusion hors du plan des excitons contrôle leurs flux d'un matériau vers un autre dans les hétérostructures de matériaux 2D, et sa compréhension est essentielle à la conception et au dimensionnement de dispositifs à base d'excitons dans les h2D. Du fait de leurs structures anisotropiques, une diffusivité anisotrope est attendue dans les matériaux 2D. Cependant l'anisotropie de la diffusivité de l'exciton n'a pas été traitée ni expérimentalement, ni théoriquement.

Les seules expériences sur la diffusion de l'exciton dans les 2D portent sur sa diffusion dans le plan au sein de TMDs. Dans les monocouches de WSe_2 , à 300K, la diffusivité a été mesurée à $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur substrat SiO_2 [97] [98], et à $15 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans une monocouche encapsulée dans du hBN [99], confirmant le rôle protecteur du hBN. Ces valeurs montrent une diffusion dans le plan liée à la propagation de l'onde excitonique plutôt que via des transferts par « sauts » (voir partie précédente).

Dans le MoSe_2 à 300K, la diffusivité a été mesurée à $1.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur un substrat de saphir [100] et à $2.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur SiO_2 [101]. Uddin et al ont montré un effet non linéaire aux hautes densités d'excitation pouvant augmenter la diffusivité apparente de plus d'un ordre de grandeur [101]. Cette étude pourrait expliquer la diffusivité bien plus élevée

mesurée à $12 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ quelques années plus tôt sur substrat SiO_2 [102].

Dans le cas du hBN, l'exciton n'est que partiellement décrit par le modèle de Wannier, ce qui signifie qu'il interagit avec le paysage énergétique local. En particulier, comme l'a montré la figure I.13, la distance moyenne e-h hors du plan est comparable à la distance entre feuillets atomiques. L'onde excitonique peut-elle se propager hors du plan? Ou alors sa diffusion est-elle liée à un déplacement par « sauts » d'un plan à l'autre? Quelle est la valeur de la diffusivité de l'exciton du hBN? Quelle est la longueur de diffusion de l'exciton dans les échantillons de référence? Toutes ces problématiques seront traitées dans le chapitre 4.

I.4 Défauts et qualité des cristaux de hBN

Au-delà des effets excitoniques, les propriétés optiques des cristaux de hBN peuvent être modifiées par la présence de défauts. Les défauts peuvent limiter les performances de certains dispositifs. De ce fait, des méthodes de caractérisation simples sont recherchées pour lier la qualité des cristaux avec les performances attendues des dispositifs.

I.4.1 Luminescence du hBN : au-delà de la luminescence excitonique

Les premiers spectres de luminescence du hBN ont été mesurés en cathodoluminescence et datent de 1992 [103]. Une cinquantaine de raies mesurées entre 1.5 et 5.8 eV ont été attribuées à des défauts plus ou moins profonds [103].

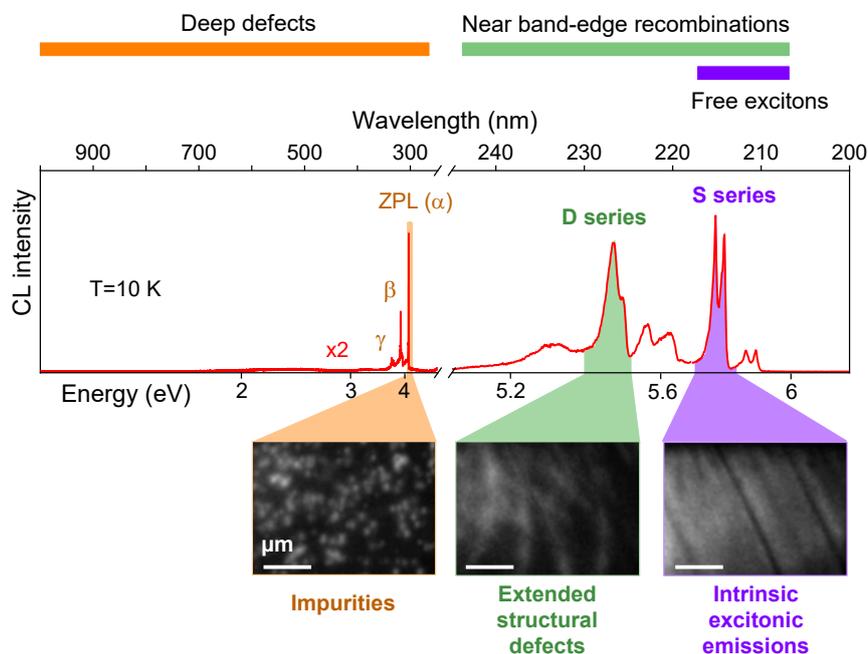


FIGURE I.18 – Spectre CL caractéristique d'un monocristal de hBN HPHT. Des images du signal CL filtré à différentes énergies, mais enregistrées sur une même zone, montrent la distribution spatiale des différentes raies d'émission [61].

La figure I.18 montre un spectre CL enregistré sur un échantillon hBN HPHT à 10 K sur lequel on distingue la luminescence de l'exciton indirect (notées ici séries S), avec ses nombreux pics situés entre 5.7 et 5.9 eV, ainsi que des bandes liées à des défauts. Les raies d'émission entre 5 et 5.7 eV sont nommées bandes D. L'intensité de ces bandes

augmente lorsque l'on déforme le cristal [104] [105]. Elles sont corrélées spatialement à la présence de défauts structuraux sur lesquels se piègent les excitons [106], ce qui fait que leur émission est localisée sous la forme de lignes dans les images CL de la figure I.18 (b).

Les raies de plus basse énergie (<5eV) sont liées à des défauts profonds. Les pics α (4.093 eV), β et γ , espacés d'environ 0.196 meV sont attribués respectivement à une raie zéro-phonon (Zero Phonon Line – ZPL) et à ses répliques phonon [107] [108]. Ces raies sont associées à des centres colorés, comme l'indique le caractère ponctuel 0D de leur luminescence dans la figure I.18 (b). Des études SIMS révèlent que leur présence est corrélée avec une contamination par des atomes de carbone [56] [109].

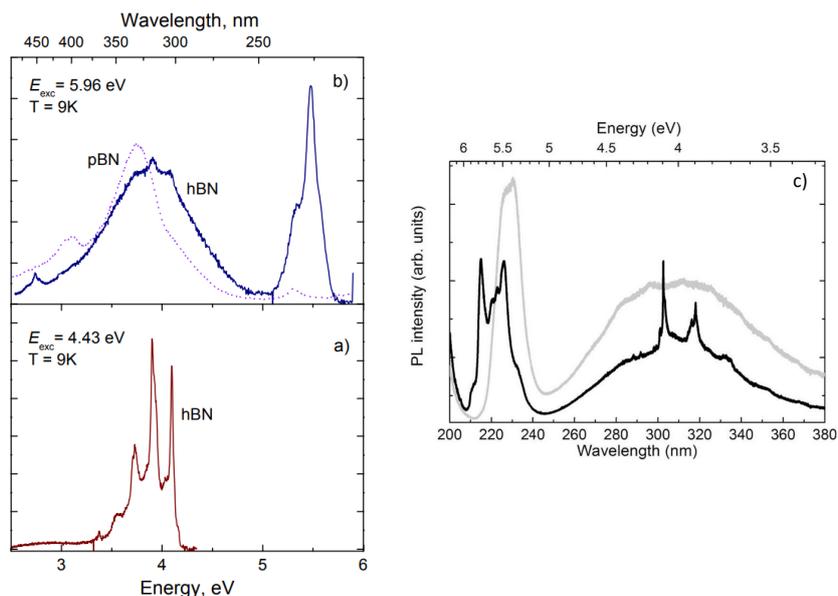


FIGURE I.19 – Spectres de photoluminescence (PL) d'une poudre de hBN à la longueur d'onde d'excitation (a) $\lambda_{exc} = 280$ nm, et (b) $\lambda_{exc} = 208$ nm. Le spectre de luminescence du BN pyrolytique a été ajouté à titre de comparaison sur la figure (b). D'après [110]. (c) Spectres PL d'un dépôt de nanotubes de BN multiparois, en gris, et d'un cristal de hBN massif en noir. $T = 5$ K, excitation à 193 nm. D'après [111].

Enfin, une bande de luminescence très large apparaît centrée à 300 nm sur certains échantillons de hBN, ainsi que dans d'autres formes allotropiques du BN, telles que le BN turbostratique et les nanotubes de BN multi feuillets, comme le montre la figure I.19 [111] [110]. Dans le hBN, cette bande large peut être sélectionnée en excitation de la photoluminescence (PLE) quasi-résonnante avec l'exciton indirect (figure a) au détriment des centres colorés (figure b) qui dominant pour des énergies en dessous du gap [107]. Cela suggère que l'exciton du hBN est impliqué dans l'excitation de la bande à 300 nm. Museur et al ont proposé à l'époque une désexcitation sur des paires Donneur-Accepteur (DAP). L'origine physique de cette émission sera discutée à la lumière des résultats du chapitre 5 sur les homostructures hBN-hBN en rotation.

I.4.2 Caractérisation optique du hBN

Pour les applications optiques ou électroniques, relier la qualité des échantillons utilisés avec les performances attendues des dispositifs est primordial. La caractérisation optique est l'outil non-destructif par excellence pour ce faire, jusqu'ici par spectroscopie Raman ou par cathodoluminescence pour les cristaux massifs de hBN.

Comme le montre la figure I.20 (a), le hBN compte deux modes actifs en Raman : un mode de vibration dans le plan à 1366 cm^{-1} (mode E_{2G}), similaire au mode G du graphène, et un mode basse fréquence de cisaillement observé à 52.5 cm^{-1} [112] [113] (mode E_S). La majorité des caractérisations optiques du hBN est faite via la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic E_{2G} [61]. Cette largeur est limitée à $7\text{-}8\text{ cm}^{-1}$ par le désordre isotopique naturel du Bore ($20\% \text{ }^{10}\text{B}$ - $80\% \text{ }^{11}\text{B}$), [114] et descend à 2 cm^{-1} dans des échantillons purifiés isotopiquement [115] [114].

Pour les échantillons aux fortes densités de défauts en jeu, issus par exemple de synthèses par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la figure I.20 (b) montre en effet un élargissement du pic E_{2G} attribué au désordre structural et chimique. En revanche, pour les échantillons massifs de qualité raisonnable (NIMS, LMI, HQ Graphene, St Gobain), la largeur est mesurée quasiment identique quelle que soit la méthode de synthèse, et donc quelle que soit la qualité des échantillons. Cette méthode très utilisée pour le graphène [116][117] n'est pas suffisante pour le hBN.

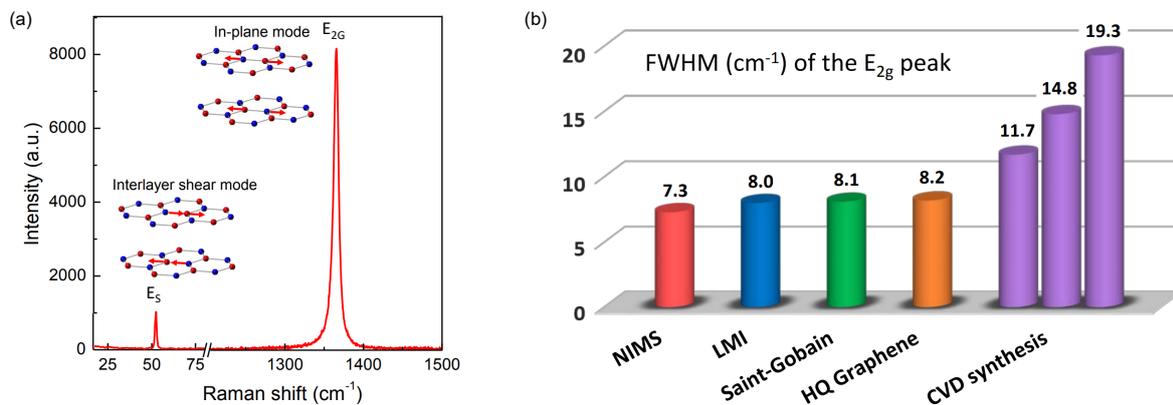


FIGURE I.20 – (a) Spectre Raman d'un échantillon hBN massif HPHT, issu de [113]. (b) FWHM du pic E_{2G} de 4 hBN massifs de différentes sources (NIMS, LMI, Saint-Gobain et HQ Graphene) comparés à 3 films fins synthétisés par CVD. Issu de [61].

Un autre indicateur est utilisé : la mesure CL de l'efficacité quantique interne (IQE) [60]. Le protocole de mesure est présenté dans le chapitre 2. La présence de défauts ouvre de nouveaux canaux non radiatifs pour la recombinaison de l'exciton et a pour conséquence une diminution de l' IQE . C'est cette méthode qui était utilisée pour réaliser des analyses comparatives de la qualité des cristaux hBN massifs dans le projet européen Flagship Graphene au début de ma thèse.

La mesure de l' IQE est toutefois délicate et sensible à la calibration du dispositif, ce qui peut poser des problèmes de reproductibilité. Une partie de mon travail a permis de mettre en place une méthode plus robuste pour évaluer la qualité globale des échantillons massif par l'étude de la dynamique de recombinaison des excitons libres (cf. Chapitre 3).

Après avoir décrit dans les trois dernières sections le rôle des excitons, des surfaces et des défauts sur les propriétés optiques du hBN, nous nous intéressons à son potentiel d'application en optoélectronique, notamment grâce à l'assemblage d'h2D. Nous verrons également que la présence de certains défauts est recherchée pour des applications telles que l'information quantique.

I.5 Applications des semi-conducteurs 2D en optoélectronique

Les applications des semi-conducteurs pour l'optoélectronique sont nombreuses. On y trouve par exemple des sources de lumière (LED, laser, photon unique, ...), de conversion d'énergie (photovoltaïque, capteurs, ...) ou de mé-

trologie. Certaines sont fondées sur des effets exploitant des défauts cristallins tels que les centres colorés (CC), et d'autres sur les propriétés intrinsèques des semiconducteurs.

Les propriétés intrinsèques des semiconducteurs 2D sont gouvernées par les excitons, stables jusqu'à température ambiante dans les TMDs [118] [119] [120], [121] [122] [123] et le hBN [53] [54] [77] [60]. Ces excitons peuvent être porteurs d'information via leurs degrés de spin ou de vallée. Une vallée désigne ici un minimum d'énergie pour l'exciton dans la zone de Brillouin. Dans les couches atomiques de réseau hexagonal, on trouve deux vallées de même énergie dans les coins de la zone de Brillouin (points K et K', voir figure I.10). Différentes méthodes d'injection d'excitons de degrés de spin ou de vallée contrôlés ont été démontrées expérimentalement dans des semi-conducteurs 2D [124] [125] [126] [127] [128]. Cependant, les durées de cohérences de spin ou de vallée dans les monocouches de TMDs sont de l'ordre de la ps [129] [130], trop courtes pour être exploitées dans des composants.

Dans ce qui suit, nous présenterons le potentiel d'application des CC du hBN pour les technologies quantiques, et les principaux prérequis de ces applications. Nous présenterons ensuite comment l'assemblage d'h2D permet de moduler les propriétés des excitons, ouvrant ainsi accès à des applications tels que l'excitronique [131], basée sur le contrôle des flux d'excitons, ou encore la vallétronique et la spintronique à base d'excitons [132] [133] [134] [135] [136] [137].

I.5.1 Les matériaux 2D pour l'optique quantique

Les défauts artificiels ou naturels dans les semiconducteurs, aussi appelés centres colorés (CC) sont étudiés pour les technologies quantiques [138] [139] [140] [141] [142] [143] [27] [144] [145] [146]. Elles nécessitent des CC émetteurs de photons uniques (EPU) pour exploiter la dualité onde-corpuscule. Pour le hBN, une brique manquante est la fabrication déterministe d'EPU dont l'énergie d'émission est homogène. De nombreux efforts vont en ce sens, mais l'objectif n'a pas encore été atteint. Soit la fabrication n'est pas déterministe, soit l'énergie d'émission n'est pas homogène [147] [148].

Le hBN semble être un candidat idéal pour ces applications, avec son grand gap et sa grande diversité de centres colorés de haute qualité (émission homogène et intense), émettant dans diverses gammes de longueur d'onde [149] [150] [151] [152] [153], dont certains EPU, tels que le centre coloré émettant à 305 nm (voir partie I.4.1) [149]. L'extraction de la lumière est grandement favorisée dans les couches atomiques par rapport aux cristaux 3D, ce qui fait plus généralement des matériaux 2D une plateforme très attractive pour l'optique quantique.

Dans le diamant, la fabrication déterministe de centres NV (azote substitutionnel N - lacune de carbone V) est étudiée depuis une vingtaine d'années. La production de lacunes peut être réalisée par un bombardement énergétique de neutrons [154] [155] [156], d'ions [157], ou d'électrons (> 50 keV) [158]. L'ajout localisé d'atomes d'azote peut se faire par implantation grâce à un faisceau d'ions focalisé [159] [160]. Les centres NV sont généralement formés par un recuit à plus de 500° [161] [162] [158] qui suit éventuellement une irradiation électronique préalable à plus basse énergie (2-30 kV) [163]. Le rôle de ces deux techniques est de donner de la mobilité aux lacunes pour favoriser leurs captures par les atomes d'azote substitutionnels.

Ces méthodes pourraient-elles fonctionner pour la fabrication de CC dans le hBN? Les CC ainsi créés auraient-ils une énergie d'émission homogène? C'est ce qui sera traité dans le Chapitre 6.

I.5.2 Contrôle des excitons dans les h2D

Dans cette partie, nous allons présenter quelques moyens de modifier les propriétés des excitons grâce aux h2D.

Effet du substrat :

Du fait de l'extrême sensibilité des excitons des matériaux 2D à l'environnement extérieur, le choix des matériaux environnant un matériau 2D est déterminant. La figure I.21 montre que la largeur d'émission de l'exciton dans une monocouche MoSe₂ approche de la largeur intrinsèque lorsqu'elle est encapsulée entre deux couches de hBN atomiquement planes obtenues par exfoliation mécanique [37]. Au contraire l'émission de l'exciton des monocouches déposées sur des substrats SiO₂ est parasitée par la rugosité du substrat et par les charges stockées dans l'oxyde.

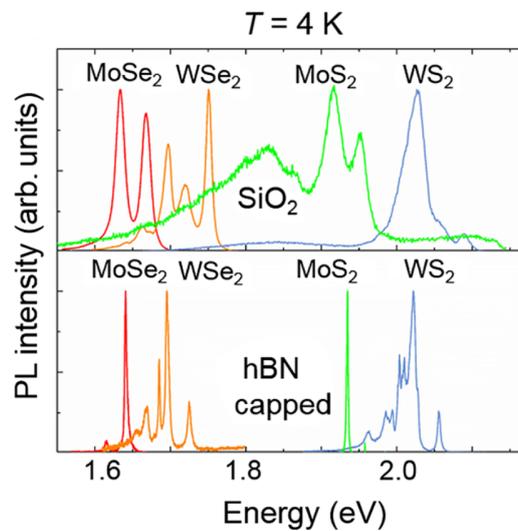


FIGURE I.21 – Spectres PL typiques pour différentes monocouches de TMD à 4K déposées directement sur SiO₂ (en haut) et encapsulées dans du hBN (en bas). La densité d'excitation est de $1 \mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Issu de [37].

Épaisseur des couches et effet de l'environnement diélectrique des matériaux voisins :

L'environnement diélectrique joue un rôle sur l'écrantage entre l'électron et le trou, et donc sur son énergie de liaison. L'exciton est d'autant plus sensible aux propriétés diélectriques des matériaux voisins que le matériau d'accueil est fin [164]. Cela a été discuté dans la partie I.2 sur l'exciton du hBN, et bien établi dans les TMDs [165] [166] ou plus récemment avec le phosphore noir [42].

Effets d'interface :

On distingue trois types d'interfaces de semiconducteurs 3D selon l'alignement de leurs structures de bande. Elles sont illustrées sur la figure I.22. Les homojonctions, interfaces entre deux matériaux identiques mais de dopage différent qui est responsable du décalage de la bande interdite. Les hétérojonctions de type I, dans lesquelles les minima d'énergie de l'électron et du trou sont situés dans le même matériau. Dans ce cas, l'exciton est confiné dans le matériau de petit gap. Les hétérojonctions de type II, dans lesquelles les minima d'énergie de l'électron et du trou sont situés de part et d'autre de l'interface. Dans ce cas, la paire électron-trou formant l'exciton peut être séparée spatialement de part et d'autre de l'interface pour former un exciton intercouche [167] [168].

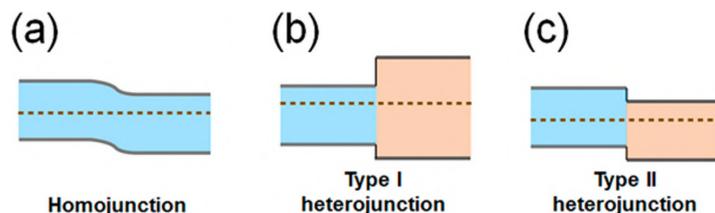


FIGURE I.22 – Présentation de la structure de bande aux différents types d'interface. Issu de [169].

Cette classification vaut aussi pour les semiconducteurs 2D. Plusieurs expériences et calculs ont montré l'interaction entre des excitons et un super-réseau Moiré à l'interface d'une homostructure 2D [170] [171] [172] [173] [174]. La séparation spatiale de l'exciton à l'interface de type II dans une hétérostructure de TMDs a permis de découpler la durée de vie de l'exciton dans les TMDs de plus de trois ordres de grandeur [175] [176] [177] [178]. De même, les durées de cohérence de spin ou de vallée ont été drastiquement augmentées à plusieurs dizaines de ns à 300 K et plusieurs μ s à 10 K [179] [180] ce qui devient intéressant pour la spintronique et la vallélectronique [181].

Cette ingénierie des propriétés des excitons aux interfaces a été exploitée récemment pour réaliser un premier dispositif de type transistor optique. La diffusion des excitons y est contrôlée par le potentiel électrique de grille [32]. Le domaine naissant de l'optoélectronique basé sur les propriétés des excitons dans les matériaux 2D a été baptisé excitronique.

En résumé, l'assemblage de h2D de structure contrôlée permet de modifier les propriétés des excitons de multiples manières, en exploitant l'effet d'un matériau sur ses voisins, ou des effets d'interface par exemple. Les h2D ouvrent ainsi la porte à divers champs d'applications à base d'excitons.

I.5.3 Les premiers résultats sur l'homostructure hBN-hBN en rotation

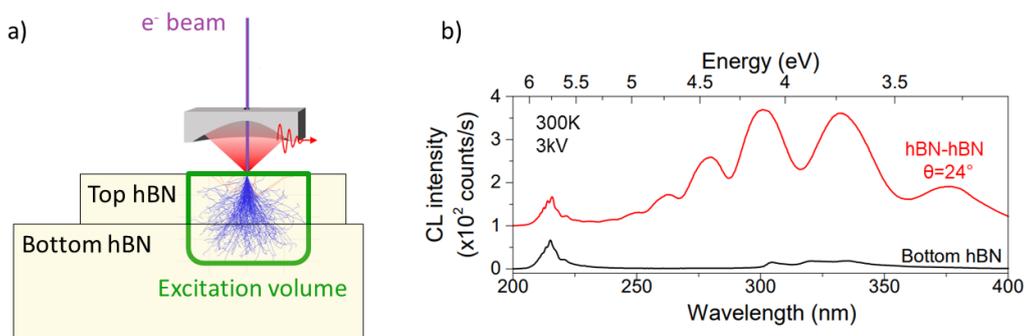


FIGURE I.23 – (a) Schéma d'une homostructure hBN-hBN excitée par un faisceau d'électrons. (b) Spectre CL à 300 K au niveau de l'homostructure hBN-hBN, en rouge, et au niveau du cristal hBN du dessous seul, en noir. Issu de [44].

En 2019, A. Plaud a reporté dans notre équipe un nouveau signal CL émis par une homostructure hBN-hBN constituée de deux cristaux de type HPHT exfoliés mécaniquement et désorientés de 24° l'un par rapport à l'autre, comme présenté sur la figure I.23 [44]. Le spectre émis par le cristal hBN du dessous révèle une luminescence largement dominée par la désexcitation radiative de l'exciton libre à 215 nm, et quasiment pas de signal lié à la présence de défauts. À l'inverse, au niveau de l'homostructure hBN-hBN, la luminescence est dominée par une bande extrêmement large et intense qui s'étend entre 250 et 400 nm. Cette luminescence est modulée par des interférences de type Fabry-Pérot conséquences de la finesse des cristaux exfoliés.

Les défauts d'empilement, tels que ceux qui apparaissent à l'interface sont des défauts structuraux. Le potentiel de piégeage des défauts structuraux connus (raies D, cf. partie I.4.1), est de l'ordre de quelques centaines de meV. L'émission liée à ce type de défaut n'est pas supposée être aussi décalée en énergie, ni être aussi large que l'émission qui apparaît sur l'homostructure.

Quelle est l'origine de cette luminescence? Provient-elle de l'interface? Est-elle liée à une interaction spécifique entre les excitons et l'interface? Pourquoi est-elle aussi profonde vis-à-vis du bord de bande interdite, aussi large? Le chapitre 5 portera sur la luminescence des homostructures hBN-hBN et apportera des éléments expérimentaux pour répondre à ces problématiques.

I.6 Objectifs scientifiques de la thèse

L'objectif général de ma thèse est d'apporter de nouvelles connaissances sur les propriétés fondamentales des excitons dans le hBN, à ses surfaces et à ses interfaces au sein d'hétérostructure de matériaux 2D. Cette thèse fait suite aux thèses de L. Schué et de A. Plaud sur le hBN et elle est financée par le projet européen Flagship Graphene.

Le premier objectif scientifique est de comprendre la forte efficacité de luminescence du hBN, malgré son exciton indirect. Pour ce faire, la dynamique de recombinaison de l'exciton libre sera étudiée dans le chapitre 3 en cathodoluminescence résolue en temps (TRCL), dans le but de mesurer le temps de vie radiatif de l'exciton libre et de comprendre la forte efficacité de sa recombinaison radiative.

Le second objectif, qui sera traité dans le chapitre 4, est de comprendre le rôle des surfaces et de la diffusion des excitons sur les populations d'excitons dans les cristaux de hBN massif. Pour ce faire, des expériences de cathodoluminescence seront réalisées en fonction du caractère surfacique de l'excitation. La portée de ces résultats serait multiple : (i) comprendre la faible luminescence des fines couches de hBN, (ii) prédire le transfert des excitons depuis un cristal de hBN vers les interfaces et les autres cristaux au sein d'hétérostructures 2D à base de hBN, et (iii) apporter des données essentielles au dimensionnement de dispositifs optiques à base de hBN afin d'éviter les pertes de rendement liées aux effets de surface.

Le troisième objectif sera de comprendre le comportement des excitons aux interfaces entre deux cristaux de hBN désorientés, pour voir s'il est à l'origine du signal de luminescence large observée par A. Plaud en cathodoluminescence sur une homostructure hBN-hBN en rotation. Pour ce faire, des structures hBN-hBN seront assemblées au LEM et par nos partenaires du LPCNO, puis analysées en CL et en TRCL à différentes températures.

Enfin, la fabrication de centres colorés dans hBN, sujet prometteur pour les technologies quantiques sera explorée par différentes méthodes dans le dernier chapitre. Pour ce faire des implantations N_2^+ et des irradiations électroniques seront effectuées sur des cristaux exfoliés de hBN, puis de la spectroscopie de luminescence sera réalisée sur les échantillons pour étudier leurs propriétés optiques.

Dans le chapitre suivant, nous détaillerons les méthodes mises en œuvre pour répondre à ces objectifs scientifiques.

CHAPITRE

II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Sommaire

II.1 Cristaux hBN massifs et préparation	28
II.1.1 Différentes méthodes de synthèse	28
II.1.2 Préparation des échantillons massifs	29
II.2 Homostructures hBN-hBN	30
II.2.1 Dispositif de fabrication des hétérostructures 2D	30
II.2.2 Méthodes d'assemblage des homostructures hBN-hBN en rotation	31
II.3 Microscopie électronique à balayage	33
II.3.1 Principe de fonctionnement	33
II.3.2 Imagerie	34
II.3.3 Mesure d'angle de rotation par la diffraction des électrons rétrodiffusés	34
II.3.4 Caractérisation de l'interaction électron-matière en simulation Monte-Carlo	36
II.4 Cathodoluminescence	37
II.4.1 Principe	37
II.4.2 Montage expérimental	38
II.4.3 CL sous excitation continue	39
II.4.4 CL résolue en temps	41
II.5 Conclusion	43

Ce chapitre présente la préparation des échantillons hBN massifs et des homostructures hBN-hBN en rotation étudiés au cours de la thèse. Les techniques d'étude de ces échantillons sont ensuite détaillées.

II.1 Cristaux hBN massifs et préparation

II.1.1 Différentes méthodes de synthèse

Des échantillons massifs issus de trois méthodes de synthèse différentes ont été analysés. Premièrement, des échantillons issus d'une fabrication à Haute Pression Haute Température (échantillons HPHT), ont été fournis par le NIMS (Tsukuba, Japan) [55] [56]. Ces échantillons font office de référence pour la communauté scientifique travaillant sur les matériaux 2D. Ensuite, des échantillons synthétisés à Pression Atmosphérique et Haute Température (échantillons APHT) [182] ont été fournis par la KSU (Kansas, USA) [115] [183]. Le panel d'échantillons APHT est issu de différents solvants métalliques, soit Fe, soit Ni/Cr. Ils présentent par ailleurs différentes concentrations isotopiques en bore, naturelle (80% B_{11} , 20% B_{10}), 100% B_{11} , 100% B_{10} ou encore 50% B_{11} et 50% B_{10} . Enfin, des échantillons provenant d'un procédé Céramique Dérivé de Polymère (PDC) nous ont été donnés par le LMI (Lyon, France) [184] [185]. Des images d'échantillons issus de ces procédés sont présentées sur la figure II.1.

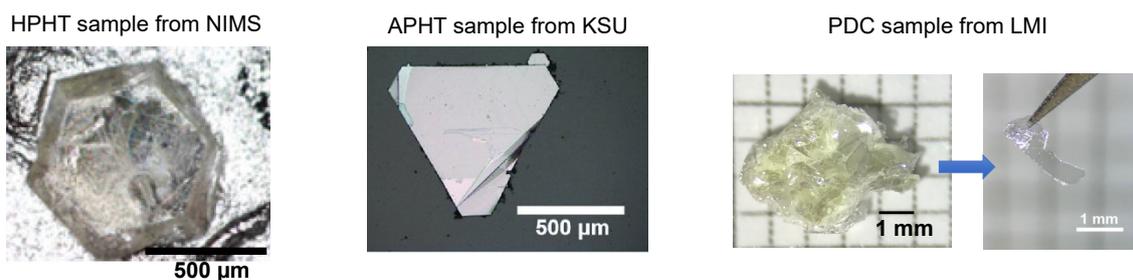


FIGURE II.1 – Cristaux hBN synthétisés au NIMS [56], à la KSU [115] et au LMI [185].

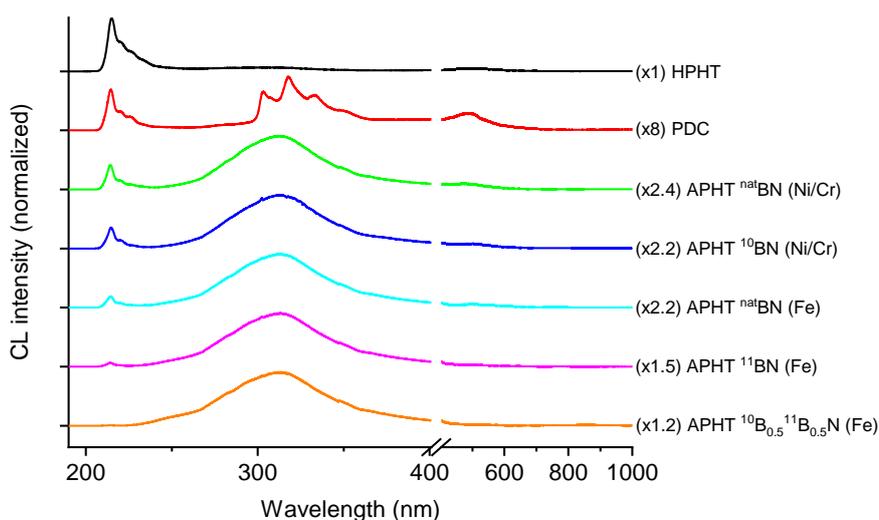


FIGURE II.2 – Spectres CL (20 kV, 75 pA, 300 K) mesurés sur des échantillons hBN étudiés au cours de la thèse. La concentration isotopique en bore et le précurseur métallique est spécifié pour les échantillons APHT.

Comme le montrent les spectres de cathodoluminescence de la figure II.2 enregistrés sur ces différents cristaux

de hBN, ces échantillons sont d'une grande diversité. L'intensité de luminescence de l'exciton libre à 215 nm indique leur qualité cristalline globale. Les différentes raies de luminescence de défauts profonds détectés entre 250 et 1000 nm montrent que la nature de leurs défauts structuraux et chimiques est différente d'un échantillon à l'autre. Cette diversité nous permettra de distinguer les effets intrinsèques des effets extrinsèques liés aux défauts dans les propriétés excitoniques étudiées au chapitre 3.

II.1.2 Préparation des échantillons massifs

Afin d'analyser les propriétés physiques, le cœur des cristaux massifs offre généralement une meilleure qualité et homogénéité que les surfaces en fin de croissance. Les cristaux de hBN ont donc été clivés en deux parties à l'aide de scotch. La surface clivée est "fraîche", propre de toutes contaminations extérieures qui pourraient introduire des artefacts de mesure.

Lors des expériences CL, il est nécessaire de veiller à ce que les électrons incidents absorbés ne s'accumulent pas dans le matériau isolant afin d'éviter leur effet répulsif sur le faisceau d'électrons incidents. L'évacuation des charges est assurée en plaçant les cristaux de hBN sur un substrat conducteur, tel que du scotch carbone ou un substrat de silicium dopé. Pour favoriser l'évacuation des charges depuis la surface supérieure, deux options ont été utilisées : soit une fine couche d'or (5 nm) évaporée sur l'ensemble de l'échantillon (figure II.3 (a)), soit de la laque d'argent disposée délicatement sur la tranche de l'échantillon de manière à recouvrir partiellement sa surface (figure II.3 (b)).

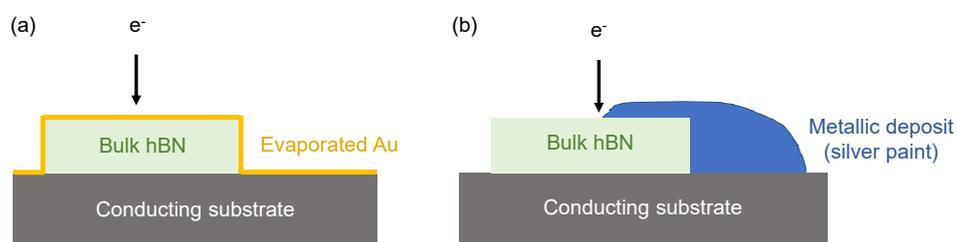


FIGURE II.3 – Méthodes de montage des échantillons hBN massifs pour les études CL, avec évaporation d'or sur toute la surface (a), ou avec dépôt d'un pont conducteur en laque d'argent sur une partie de l'échantillon (b).

Sur le montage présenté en figure II.3 (b), seule la zone à proximité du pont conducteur est stable vis-à-vis des effets de charge. Le montage (a) avec l'évaporation d'or est plus adapté à la réalisation d'études sur toute la surface de l'échantillon. Dans le premier montage (a) l'énergie des électrons incidents de très faible énergie (< 1 keV) est quasi-intégralement absorbée par la couche d'or. Le montage à la laque d'argent est donc plus adapté aux études à basse tension d'accélération. Cette méthode a été mise au point pour ce type d'étude au LEM avec Etienne Carré (Doctorant 2018-2022, LEM et GEMaC).

Les épaisseurs des cristaux déposés sur silicium sont mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique, au GEMaC et avec l'assistance de François Jomard. La profilométrie mécanique ne permet cependant pas de mesurer l'épaisseur des cristaux déposés sur un substrat mou, tel que le scotch carbone, puisque la pointe du profilomètre mécanique s'enfonce dans le scotch.

Sur ces échantillons, les mesures d'épaisseurs ont été faites avec un profilomètre optique (modèle ContourX-200) au showroom de la société Bruker à Palaiseau. Ce profilomètre basé sur l'interférence de la lumière blanche offre une

mesure verticale de précision subnanométrique, bien supérieure à la précision des profilomètres optiques classiques.

Les cristaux hBN étant transparents, la mesure optique de l'épaisseur peut également se faire sur un microscope optique classique en ajustant le focus sur la surface inférieure puis sur la surface supérieure du cristal. La différence de coordonnée en z de l'objectif entre les deux focus donne l'épaisseur du cristal. Ces trois méthodes (mécanique et optiques) ont une incertitude de mesure inférieure au micromètre et sont adaptées aux mesures d'épaisseurs micrométriques.

En résumé, le panel d'échantillons hBN massifs étudié au cours de la thèse est varié. Les montages qui ont permis leurs analyses en CL ont été présentés. L'un d'entre eux, imaginé au cours de la thèse, est adapté aux excitations surfaciques d'électrons accélérés à basse tension.

II.2 Homostructures hBN-hBN

II.2.1 Dispositif de fabrication des hétérostructures 2D

Le LEM est équipé d'un dispositif d'assemblage des hétérostructures 2D commercialisé par la société HQ graphene et inspiré des systèmes typiques décrits dans la littérature [186] [187] [188] [189]. Ce dispositif a été monté et installé sous une atmosphère contrôlée en boîte à gants (Jacomex, GP Concept, T4 – 2 x 0.9 x 0.8 m³). La boîte à gants apparaît sur la figure II.4. Elle fonctionne sous un circuit d'argon ouvert en provenance de bouteilles B50 (5N). Une surpression est appliquée à la chambre (1.1 atm) afin que les flux de gaz soient sortants, l'argon est ainsi évacué par les inévitables fuites de la chambre. Un filtre à charbon actif contrôle les niveaux en oxygène et en vapeur d'eau. Le filtre est régénéré chaque année sous un flux d'argon hydrogéné et par un chauffage à 300°C. Ce système garantit des niveaux d'oxygène et de vapeur d'eau respectivement inférieurs à 1ppm et 0.5 ppm. L'utilisation du dispositif d'assemblage des h2D en boîte à gants nécessite son automatisation afin d'éviter les vibrations induites par la manipulation des gants.



FIGURE II.4 – Photographie de la boîte à gants instrumentée du LEM dans laquelle est intégré le dispositif d'assemblage des hétérostructures de matériaux 2D.

Etienne Carré et moi-même avons développé ensemble l'automatisation de cet instrument au cours de nos thèses. Le dispositif HQ graphene, initialement prévu pour une utilisation manuelle, a donc été customisé avec des micro-

manipulateurs motorisés. La figure II.5 montre une photographie et un schéma du dispositif implémenté. La platine basse est constituée d'un premier ensemble de micromanipulateurs et sert de support à un substrat de silicium dont elle permet la rotation autour de l'axe z (manuelle), et la translation dans la direction z (automatisé - micromanipulateur Newport). Un système d'aspiration sous vide permet de fixer le substrat à la platine, et un système de chauffage / refroidissement à effet Peltier permet de contrôler sa température sur la gamme 0-200 °C. La platine haute est formée d'un second ensemble de micromanipulateurs et sert de support à une plaque de verre dont elle permet les rotations autour des axes x et y (manuelles), et les translations dans les directions x et y (automatiques - micromanipulateur Newport), comme illustré sur la figure II.5 (b).

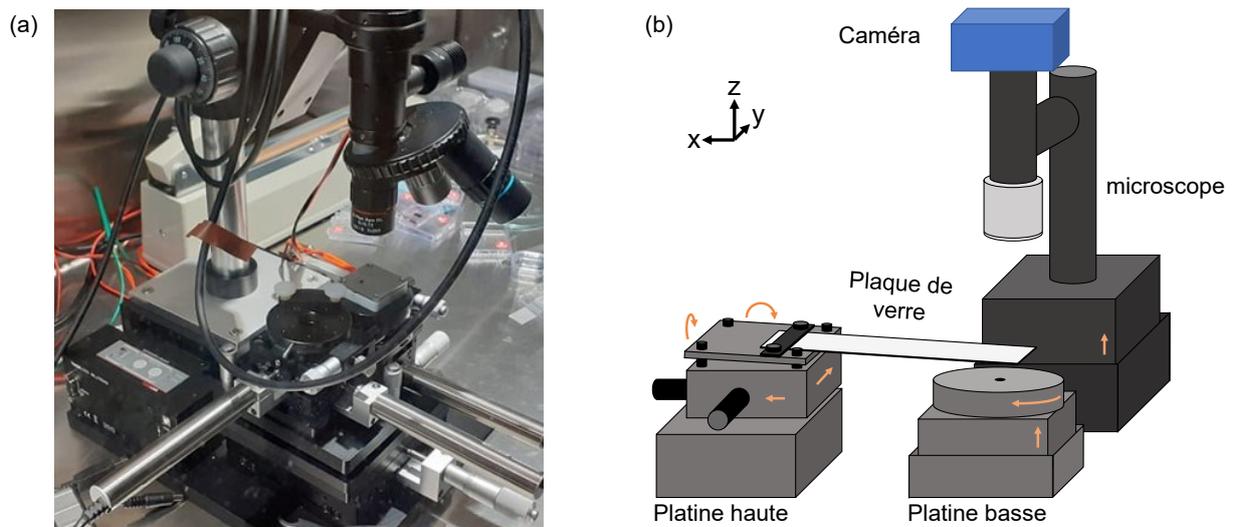


FIGURE II.5 – Photographie (a) et schéma (b) du dispositif d'assemblage des hétérostructures du LEM. Les rotations sont manuelles et les translations sont automatisées.

Le premier cristal 2D est disposé sur le substrat de silicium, lui-même installé sur la platine basse. Le second cristal est placé sur un polymère de transfert collé à la plaque de verre, et est manipulé via la platine haute (figure II.5 (b)). Les deux cristaux sont observés à distance en transparence grâce à un microscope optique à longue focale (grossissement $\times 10$, $\times 20$ ou $\times 50$). Le microscope est installé sur une platine montante robotisée (Thorlabs MLJ150) permettant la mise au point automatique. Tous les éléments non motorisés proviennent du dispositif originel de HQ graphene.

L'ensemble permet d'aligner optiquement les deux cristaux l'un au-dessus de l'autre, puis de les mettre en contact en contrôlant la vitesse d'approche. Les méthodes d'assemblage réalisables avec ce système sont multiples, et différents polymères de transfert peuvent être utilisés. Dans ce qui suit, les méthodes choisies pour l'assemblage des homostructures hBN-hBN sont détaillées.

II.2.2 Méthodes d'assemblage des homostructures hBN-hBN en rotation

Méthode LPCNO

Une partie des échantillons hBN-hBN a été réalisée au LPCNO par Lei Ren (doctorant 2019-2023). Ces homostructures sont issues de cristaux massifs HPHT. La couche inférieure de hBN est exfoliée mécaniquement à l'aide d'un tampon viscoélastique de PDMS puis déposée sur un substrat de Si (étapes 1 à 3 - figure II.6) [188]. Lorsque le PDMS est bien polymérisé, il n'adhère que très peu au hBN et le cristal est entièrement déposé sur le substrat. Le second

fragment de hBN est exfolié de la même manière, aligné au-dessus du premier cristal grâce au microscope (étapes 4 et 5 - figure II.6), puis déposé dessus (étapes 6 et 7 - figure II.6). La procédure est réalisée sous atmosphère contrôlée en boîte à gants. On notera qu'avec cette méthode, l'interface réalisée a été en contact avec le polymère.

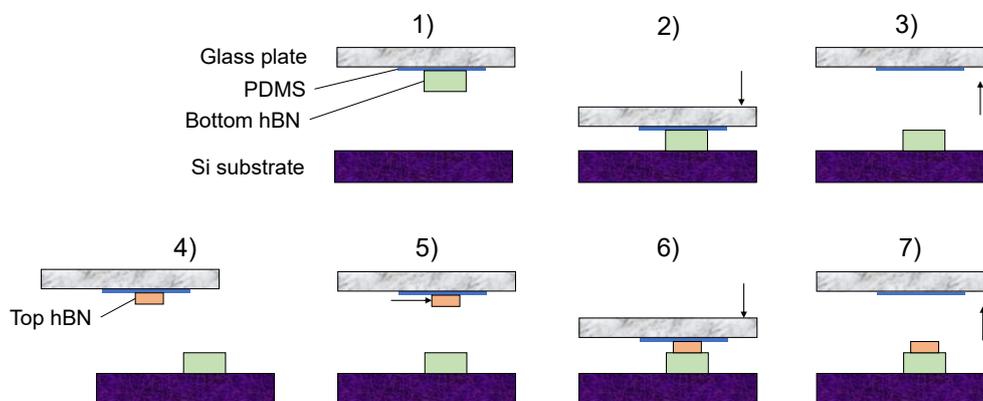


FIGURE II.6 – Méthode d'assemblage des homostructures hBN-hBN réalisées au LPCNO.

Méthode LEM

L'autre partie des échantillons hBN-hBN a été assemblée au LEM à partir de cristaux massifs APHT et PDC avec le dispositif installé en boîte à gants qui a été présenté précédemment.

La couche inférieure de hBN est exfoliée mécaniquement à l'aide de ruban adhésif sur substrat Si (étapes 1 à 3 - figure II.7), avec la méthode développée initialement pour le graphène [6]. Comme l'interaction entre le scotch et le hBN est plus forte que les interactions VdW entre les feuillets de hBN, seule une partie du cristal peut se décrocher et être transférée sur le substrat. La surface du hBN est ainsi fraîchement clivée. La seconde couche de hBN est exfoliée avec du scotch sur du PDMS, alignée puis déposée sur le hBN du dessous [188] (étapes 4 à 7 - figure II.7). Cette méthode garantit que les deux couches atomiques qui composent l'interface hBN-hBN n'aient jamais été en contact avec le tampon polymère ou le scotch.

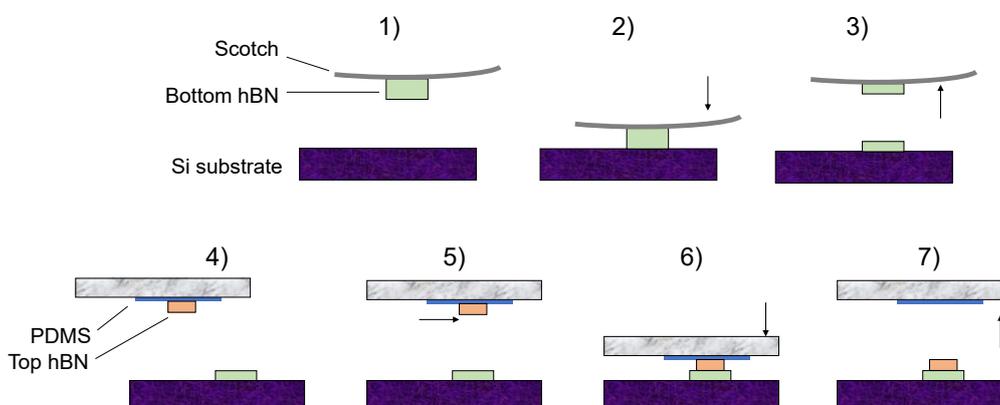


FIGURE II.7 – Méthode d'assemblage des homostructures hBN-hBN réalisées au LEM.

Les épaisseurs des différents cristaux qui composent les homostructures hBN-hBN ont été mesurées a posteriori avec le microscope à force atomique (AFM) du LEM (Bruker Innova AFM ©) en boîte à gants, avec Etienne Carré, ou

avec l'AFM du GEMaC (Bruker Dimension ICON ©) avec Bruno Berini. L'angle relatif entre les cristaux est mesuré a posteriori avec des méthodes utilisant la diffraction des électrons rétrodiffusés dans des expériences MEB présentées dans la partie II.3.3.

En conclusion, le LEM est équipé d'un dispositif d'assemblage des hétérostructures installé sous atmosphère contrôlée en boîte à gants. Il nous a permis d'assembler une partie des homostructures hBN-hBN étudiées au cours de la thèse, l'autre partie ayant été fournie par le LPCNO. Les techniques d'assemblage utilisées ont été décrites. Dans ce qui suit, les méthodes d'analyse de ces échantillons et des cristaux de hBN massifs seront présentées.

II.3 Microscopie électronique à balayage

II.3.1 Principe de fonctionnement

Un microscope électronique est un instrument qui utilise les interactions entre un faisceau d'électrons incidents et un échantillon pour réaliser, par exemple, des images avec une résolution nanométrique. Les propriétés du faisceau d'électrons sont : le courant d'électrons, leur énergie, qui est donnée par la tension d'accélération qui les met en mouvement, ainsi que le diamètre de focalisation du faisceau.

L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon est multiple. Il en résulte une émission de rayons X, d'électrons Auger, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, et de la luminescence appelée cathodoluminescence (CL). Les électrons secondaires (SE) sont des électrons de cœur arrachés lors des collisions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon. Du fait de leur faible énergie, de l'ordre de quelques dizaines de eV, ils ne peuvent s'échapper de l'échantillon que s'ils sont émis à proximité de la surface. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui, suite aux collisions avec les atomes du réseau, sont réémis par la surface supérieure de l'échantillon.

Les interactions électron-matière exploitées au cours de la thèse apparaissent sur la figure II.8 : les électrons secondaires pour l'imagerie MEB (partie II.3.2), les électrons rétrodiffusés pour la mesure d'angle de rotation des homostructures hBN-hBN par diffraction (partie II.3.3), et la CL pour l'étude des excitons (partie II.4).

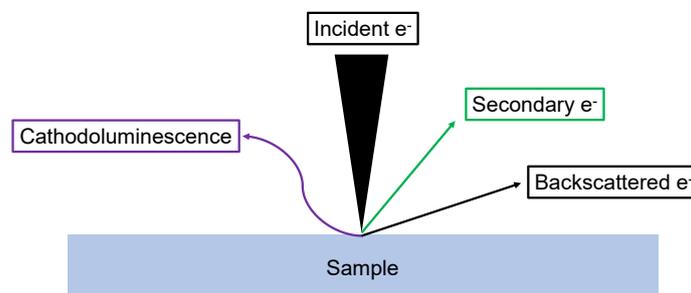


FIGURE II.8 – Schéma des interactions électrons-matière exploitées au cours de la thèse.

L'imagerie et les expériences de CL ont été réalisées avec le microscope électronique à balayage (MEB) du GEMaC présenté sur la figure II.9, un appareil JEOL7001F équipé d'un canon à émission de champ (pointe Schottky), d'un détecteur d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley et d'un miroir rétractable pour collecter la cathodoluminescence. Les expériences de diffraction sur les électrons rétrodiffusés ont été réalisées sur les MEB du département

DMAS de l'ONERA avec l'assistance des techniciens et ingénieurs du DMAS (N. Horezan, D. Boivin et F. Fossard).



FIGURE II.9 – Microscope électronique du GEMaC – JEOL7001F équipé d'un canon à électrons à émission de champ (pointe Schottky).

II.3.2 Imagerie

Les électrons secondaires sont détectés avec un détecteur polarisé (détecteur SE). L'image MEB correspond à l'intensité du signal collecté par le détecteur SE en fonction de la position du faisceau d'électrons focalisé. L'émission des SE étant surfacique, son image offre un cliché de la topographie de l'échantillon, comme le montre l'image MEB de nanofils de ZnO de la figure II.10, avec une résolution spatiale ultime de 1.2 nm.

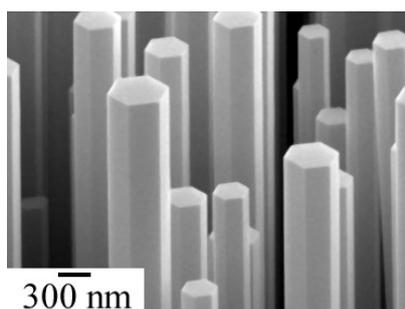


FIGURE II.10 – Image MEB de nanofils de ZnO.

II.3.3 Mesure d'angle de rotation par la diffraction des électrons rétrodiffusés

La diffraction des électrons rétrodiffusés par le réseau cristallin donne des informations sur la structure cristalline de l'échantillon. Deux techniques ont été utilisées pour déterminer l'angle de rotation des homostructures hBN-hBN : l'imagerie des clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD : Electron Backscatter Diffraction), et les clichés de canalisation des électrons rétrodiffusés (ECP : Electron Channeling Pattern).

En EBSD, l'orientation cristalline en surface d'un échantillon est déterminée dans le repère du MEB pour chaque cliché de diffraction avec le logiciel OIM Analysis de la société EDAX. Le logiciel est renseigné de la maille cristalline du cristal d'étude, il associe automatiquement les lignes et les nœuds du cliché de diffraction à l'orientation du réseau cristallin (figure II.11).

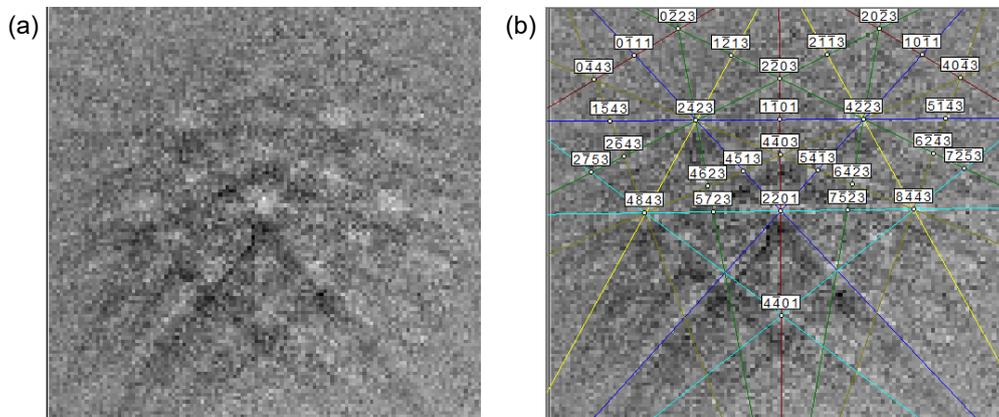


FIGURE II.11 – Cliché EBSD brut (a) et avec les lignes et les nœuds cristallins indexés par le logiciel (b).

Pour les homostructures hBN-hBN l'orientation cristalline du cristal du dessus est exprimée dans le repère du cristal du dessous. On mesure, sans surprise, que l'axe z hors du plan des deux cristaux hBN est identique. En revanche, on mesure différentes orientations dans le plan, comme le montre la figure II.12.

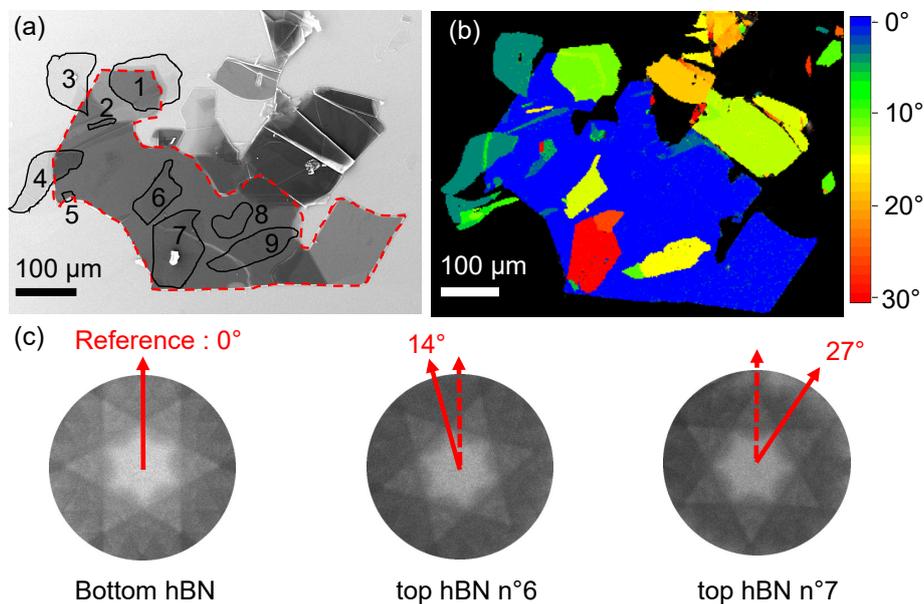


FIGURE II.12 – (a) Image MEB de 9 homostructures hBN-hBN. Le cristal hBN inférieur est indiqué avec des pointillés rouges. Les cristaux de hBN supérieurs sont numérotés de 1 à 9 et sont entourés en traits pleins noirs. (b) Cartographie EBSD de l'orientation cristalline dans le plan des fragments de hBN. L'orientation du cristal hBN inférieur est prise comme référence. (c) Clichés ECP enregistrés sur le cristal hBN inférieur, et les cristaux hBN supérieurs n° 6 et n°7.

L'angle de rotation entre les deux cristaux correspond à cette différence d'orientation. Il équivaut au plus petit angle que l'on puisse trouver entre les liaisons atomiques des deux réseaux cristallins, indépendamment de leur orientation (de B vers N ou de N vers B). Entre deux cristaux de hBN, cet angle varie entre 0 et 30°. Une cartographie EBSD

permet de mesurer rapidement l'orientation de plusieurs cristaux séparés de plusieurs millimètres. Les angles de rotation des homostructures ont été déterminés avec cette technique avec une précision de l'ordre de 1° (figure II.12 (b)).

En ECP la cartographie n'est pas possible, mais le cliché de diffraction sur une zone choisie (figure II.12 (c)) d'un cristal 2D donne directement son orientation cristalline dans le plan sans nécessiter de traitement complexe. En comparant les clichés ECP de deux cristaux 2D posés l'un sur l'autre, on observe l'angle de rotation entre les deux cristaux avec une précision de l'ordre de 1° . Sa valeur absolue varie entre 0 et 30° , et correspond à l'angle mesuré en EBSD, comme le montre la figure II.12.

II.3.4 Caractérisation de l'interaction électron-matière en simulation Monte-Carlo

Des lois empiriques sont généralement utilisées pour décrire la pénétration des électrons dans l'échantillon bombardé. Par exemple, l'ordre de grandeur de la profondeur d'arrêt R_P des électrons dans un cristal de hBN est donné en fonction de la tension d'accélération V (en kV) par [190] :

$$R_P = 0.0358V^{3/5} \quad (\text{II.1})$$

Pour caractériser plus précisément la distribution en profondeur de l'énergie déposée, le logiciel CasinoV2.42 de simulation Monte-Carlo a été utilisé [191]. Les paramètres choisis pour le hBN sont : 50%B, 50%N pour une densité totale de 2.18 g.cm^{-3} . Ce logiciel permet, pour une tension d'accélération donnée, de simuler les trajectoires des électrons incidents suite aux collisions aléatoires sur les atomes du réseau, comme le montre la figure II.13 (a). Répété pour un grand nombre d'électrons, il permet de calculer l'énergie déposée par le faisceau (E_{loss}) en fonction des coordonnées de l'espace et d'évaluer les pertes liées aux électrons rétrodiffusés.

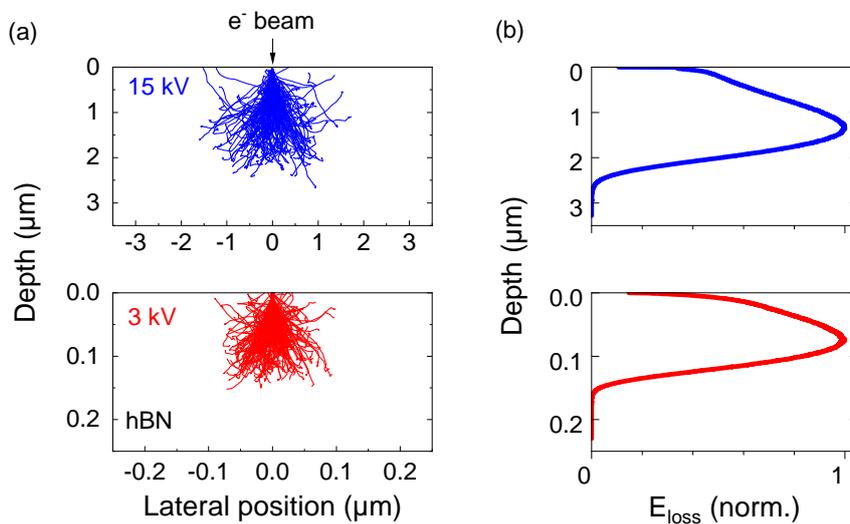


FIGURE II.13 – (a) Trajectoires de 200 électrons incidents pour des tensions d'accélération de 15k et 3 kV, calculées avec le logiciel CasinoV2 [191]. (b) Distribution de l'excitation en profondeur calculée pour 10^6 électrons incidents dans le hBN à des tensions d'accélération de 15 et 3 kV. La profondeur moyenne d'excitation $\langle z_e \rangle$ est indiquée.

En résumé, les interactions électrons-matière exploitées au cours de la thèse sont l'émission d'électrons secondaires, pour les images MEB, la diffraction des électrons rétrodiffusés pour mesurer l'angle de rotation des homostructures hBN-hBN, et la cathodoluminescence. Des simulations de type Monte-Carlo permettent d'évaluer précisément la distribution de l'excitation en profondeur pour les expériences de cathodoluminescence présentées maintenant.

II.4 Cathodoluminescence

Un des atouts de la cathodoluminescence est la versatilité de l'excitation disponible dans un MEB. Sa profondeur dépend de la tension d'accélération du faisceau d'électrons incidents. Sur le microscope du GEMaC, elle peut être réglée typiquement entre 10 nm et 10 μm dans le hBN. La taille latérale de l'excitation est donnée par le diamètre du faisceau et par la largeur de la poire d'interaction électrons-matière (cf. figure II.13). Elle descend à 10-20 nm aux plus faibles tensions d'accélération pour un faisceau focalisé. Elle peut également être agrandie en défocalisant le faisceau incident, par exemple pour diminuer la densité surfacique de l'excitation, ou pour adopter une géométrie d'excitation 1D.

II.4.1 Principe

Dans les échantillons semi-conducteurs, les collisions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon promeuvent des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et génèrent des paires électron-trou (eh) (étape 1 sur la figure II.14). Le taux de paires eh générées par seconde G , appelé taux de génération, est donné en fonction du courant d'excitation i , de la tension d'accélération V , de la charge élémentaire e , du facteur de rétrodiffusion f (proportion d'énergie perdue du fait des électrons rétrodiffusés) et de l'énergie moyenne nécessaire à la formation d'une paire électron-trou $\langle E_{eh} \rangle$:

$$G = \frac{V \cdot i}{e \cdot \langle E_{eh} \rangle} (1 - f) \quad (\text{II.2})$$

L'énergie moyenne nécessaire pour générer une paire eh dans le semiconducteur peut être mesurée précisément. Lorsque de telles mesures ne sont pas disponibles – c'est le cas du hBN - elle est évaluée par la loi empirique $\langle E_{eh} \rangle \approx 3E_g$, avec E_g le gap électronique [192]. Pour les analyses quantitatives des expériences CL, la connaissance de G est nécessaire pour évaluer l'efficacité quantique interne (IQE) de luminescence (partie II.4.3). Pour le hBN E_g est pris à 6.25 eV [60], et f est calculé par simulations Monte-Carlo. On trouve par exemple $f=0.08$ à 1kV, et $f=0.03$ à 20 kV.

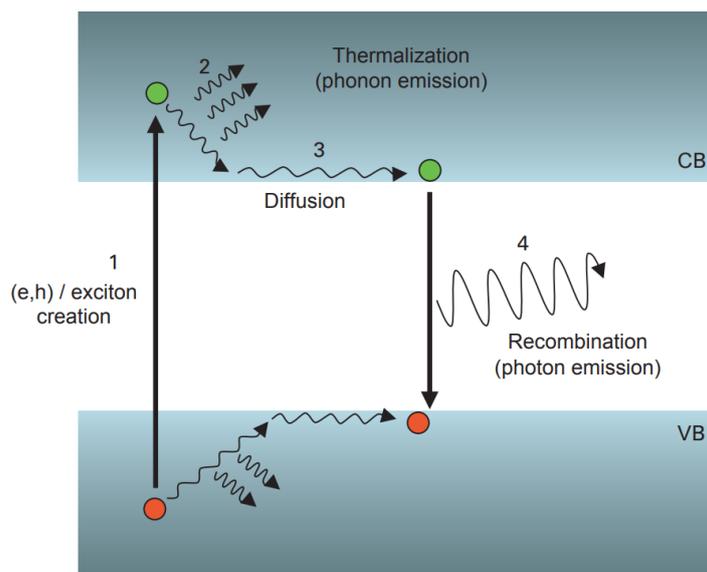


FIGURE II.14 – Illustration des mécanismes de génération, diffusion et recombinaison des paires électrons-trous lors d'une expérience de cathodoluminescence. Issu de [193].

Les porteurs de charge créés, électrons et trous, disposent initialement d'une grande énergie cinétique. On les

appelle porteurs chauds. Ils sont rapidement thermalisés en bord de bande, via l'émission de phonons (étape 2 de la figure II.14). Généralement leur thermalisation et la formation éventuelle d'excitons se fait en quelques picosecondes [194] [195]. La diffusion des paires électron-trou débute dès la thermalisation et se poursuit lorsque les porteurs sont en bord de bande, sous forme d'excitons dans le cas du hBN. Compte tenu du temps court de thermalisation [194], on considère que la diffusion des espèces se fait principalement en bord de bande (étape 3 de la figure II.14), ce qui revient à considérer que les excitons sont générés directement là où l'énergie des électrons incidents est déposée. Au bout d'un certain temps, les paires électron-trou vont se désexciter. Les désexcitations radiatives sont à l'origine du signal de cathodoluminescence (étape 4 figure II.14).

II.4.2 Montage expérimental

La figure II.15 schématise le dispositif de CL en excitation continue du GEMaC utilisé au cours de la thèse. Lors des expériences CL, un miroir parabolique rétractable est positionné au-dessus de l'échantillon. Le miroir est troué pour laisser passer le faisceau électronique. Le point focal du miroir parabolique est placé au niveau de la focalisation du faisceau d'électrons. Le miroir parabolique collecte donc une partie du signal CL et en fait un faisceau lumineux parallèle. Le faisceau sort de la chambre du MEB par un hublot en silice fondue, puis pénètre dans un boîtier à injection achromatique. Le boîtier est composé de miroirs en aluminium recouverts de MgF_2 optimisés pour être peu absorbants dans l'UV.

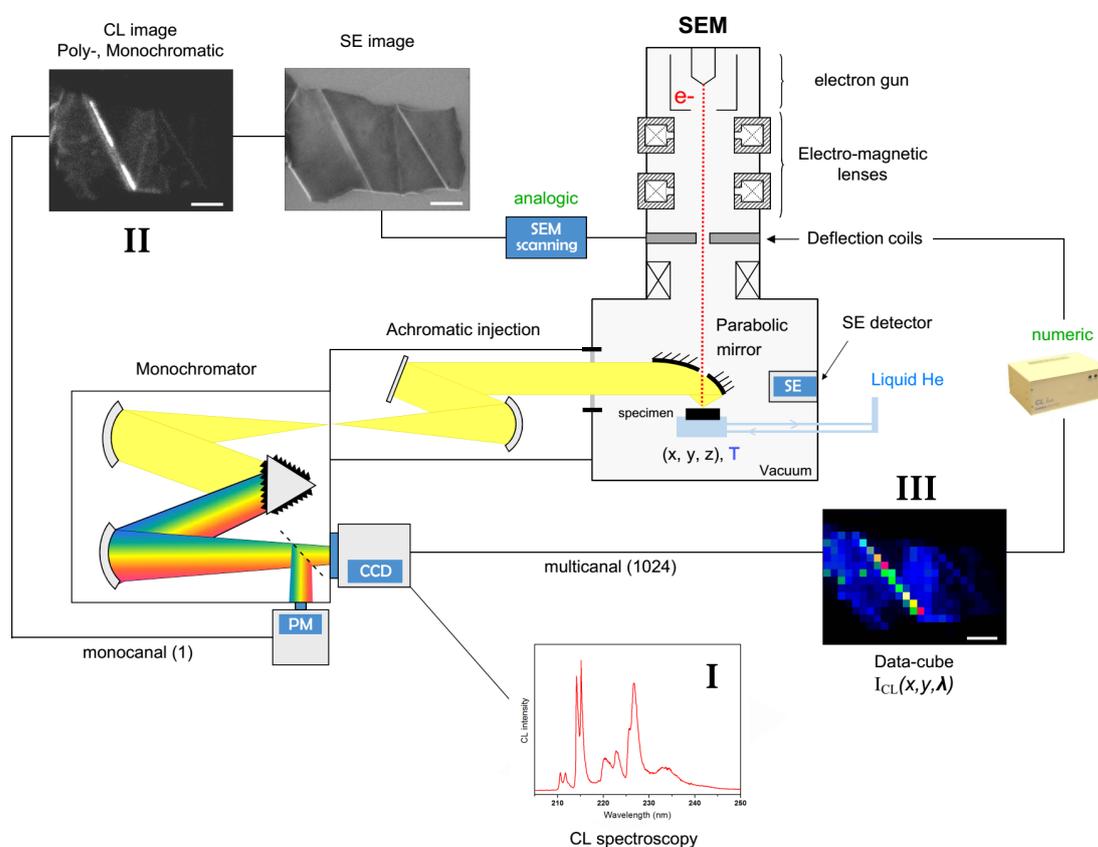


FIGURE II.15 – Schéma du dispositif expérimental du GEMaC. Le schéma illustre les trois différents modes d'acquisition CL sous excitation continue : I - la spectroscopie, II - l'imagerie CL, III - l'imagerie hyperspectral. Issu de [70].

Le faisceau optique poursuit son parcours dans un monochromateur Horiba Jobin Yvon (HJY, modèle SAS TRIAX550 de distance focale 55 cm), optimisé pour l'UV, qui le disperse avec l'un de ses trois réseaux de diffraction : 150 traits/mm, 600 traits/mm ou 1800 traits/mm, blazés respectivement à 500, 300 et 250 nm. La résolution spectrale ultime avec le réseau 1800 traits/mm est de 0.02nm.

Suite aux réseaux de dispersion, un miroir plan rétractable permet de sélectionner l'un des deux chemins optiques suivants. Soit (i) le faisceau dispersé est transmis à une caméra CCD silicium (1024x250 pixels, 25 μ m/pixel, modèle Symphony HJY) refroidie à l'azote liquide, pour acquérir des spectres ou des images hyperspectrales dans la gamme 200-1000 nm. Soit (ii) il est transmis à un détecteur monocanal interchangeable : soit un photomultiplicateur (modèle Hamamatsu HJY) refroidi par effet Peltier à -30°, pour faire des images CL, soit un détecteur rapide à galette de microcanaux pour la CL résolue en temps (TRCL). Les différents modes d'analyse sont détaillés ci-après.

II.4.3 CL sous excitation continue

La figure II.15 présente les trois types d'acquisition CL sous excitation continue (cw-CL) : spectroscopie, d'imagerie et d'imagerie hyperspectrale (cartographie).

En mode spectroscopie, le balayage du faisceau d'électrons est généralement interrompu. Le faisceau focalisé est immobilisé sur la zone choisie pour l'acquisition du spectre.

En mode imagerie, le signal CL est détecté par le photomultiplicateur alors que le faisceau d'électrons balaye la zone choisie de l'échantillon. Le signal du détecteur SE et l'intensité collectée par le PM sont enregistrés simultanément. On obtient ainsi une image MEB et CL de la même zone. L'image CL peut être panchromatique (collection de l'ensemble des photons reçus), ou monochromatique, filtrée en longueur d'onde par un des réseaux de diffraction. Ces deux images permettent de corrélérer l'émission d'un signal CL avec la topographie de l'échantillon.

En mode imagerie hyperspectrale, le faisceau d'électrons est piloté par un boîtier numérique (CL link e-beam drive unit, HJY) développé par Horiba Jobin Yvon en collaboration avec le GEMaC. Le faisceau d'électrons est déplacé pas à pas par le boîtier numérique de manière à échantillonner la zone d'intérêt. A chaque pas, un spectre CL est enregistré sur la caméra CCD. Les acquisitions de cartographie sont plus longues que celles des simples images CL, mais on obtient toute l'information spectrale et spatiale avec une matrice de dimension 3 souvent appelée datacube $I_{CL}(\lambda, x, y)$: l'intensité CL est donnée en fonction des coordonnées (x, y) des points sondés et de la longueur d'onde λ .

Calibration spectrale

Bien que le système optique soit optimisé pour la détection du signal dans l'UV, la sensibilité de la détection diminue pour les faibles longueurs d'onde. Pour obtenir le spectre réel émis en sortie d'échantillon, il est nécessaire de corriger l'effet de la réponse spectrale du système. Au cours de sa thèse, L. Schué a utilisé une lampe deutérium d'irradiance calibrée pour déterminer la réponse spectrale du spectromètre sur la gamme 200-400 nm pour les trois réseaux de diffraction [70]. Ce protocole de correction spectrale permet d'obtenir les intensités CL absolues (photons/sec). La figure II.16 montre un spectre avant et après la calibration spectrale. On note que le signal UV est nettement sous-estimé avant la correction spectrale.

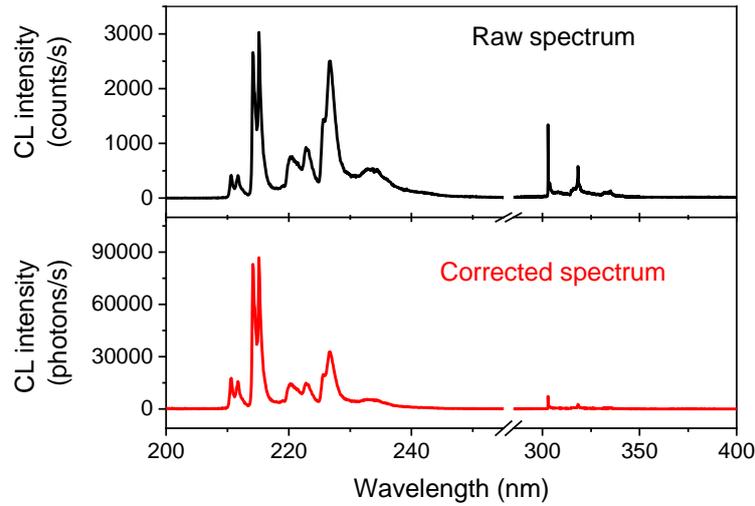


FIGURE II.16 – Spectres de CL mesuré sur un cristal de hBN. En haut, spectre brut enregistré par la caméra CCD. En bas, spectre corrigé par la fonction de transfert du système de détection. Issu de [70].

Efficacité quantique interne d'une bande de luminescence

Les spectres corrigés par la réponse spectrale du système de détection donnent le flux de photons collecté par le miroir parabolique en sortie d'échantillon. L'intensité CL intégrée d'un signal de luminescence CL, mesurée sur un spectre corrigé, est donnée par [196] :

$$I_{CL} = G \cdot IQE \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot F_A \cdot F_R \cdot F_P \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- I_{CL} : l'intensité CL intégrée le bande de luminescence analysée.
- G : le taux de génération, défini quantitativement dans la partie II.4.1 ;
- IQE : l'efficacité quantique interne de la bande de luminescence, définie comme le ratio entre le flux de photons émis à l'intérieur de l'échantillon et le taux de génération d'excitons ;
- Ω : l'angle solide de collection du miroir parabolique. Sa valeur est fournie par le constructeur : $\Omega = 3.9$ stéradians, ce qui correspond à une collection $\frac{\Omega}{4\pi}$ d'environ 18% de la lumière pour une émission isotrope ;
- F_A : un terme lié à la réabsorption des photons émis par le matériau. Dans le hBN, le gap est indirect et les photons émis ont une énergie bien inférieure au gap électronique. La réabsorption, forte dans les gap directs, peut donc être négligée ici ;
- F_R : le facteur de réflexion interne lié à la réflexion d'une partie des photons sur la surface supérieure hBN-air. Sa valeur est déterminée à partir de l'indice de réfraction n et d'une formule analytique donnée par Reimer [197]. n dépend de la longueur d'onde et doit être déterminé indépendamment pour chaque bande de luminescence étudiée ;
- F_P : le facteur de perte des éléments optiques autres que le spectromètre (hublot en silice fondue, miroir parabolique, 2 miroirs de la boîte d'injection), évalué à 32%.

L'efficacité interne de luminescence IQE d'un signal CL est donc donnée par :

$$IQE = \frac{I_{CL}}{G \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot F_A \cdot F_R \cdot F_P} \quad (\text{II.4})$$

Pour calculer l' IQE des excitons libres, l'intensité CL est intégrée entre 200 et 238 nm pour inclure les répliques phonons (figure II.17). L'indice de réfraction n du hBN à 215nm est extrapolé à 3.95 à partir des expériences de Segura [198], on en déduit que seuls 1.05% des photons de 215 nm émis dans l'échantillon sont transmis à l'extérieur du cristal. L' IQE de la luminescence des excitons libres du hBN correspond à la proportion des excitons qui se désexcitent radiativement, elle est égale à $\frac{\tau}{\tau_{rad}}$ aussi appelé rendement quantique interne de luminescence.

Au chapitre 5, nous évaluerons l' IQE de la bande de luminescence large à 300 nm caractéristique des structures hBN-hBN en rotation. L'intensité CL est alors intégrée entre 238 et 400 nm, comme le montre la figure II.17. L'indice de réflexion décroît de $n=3$ à $n=2.37$ sur la gamme 238-400nm [198], ce qui correspond à une extraction de la lumière qui varie de 2.1% à 3.9%. Pour mesurer simplement l'ordre de grandeur de l' IQE de cette bande, on fera l'approximation d'un indice constant $n=2.56$ mesuré au maximum de la bande (extraction de 3.2%). Cette approximation est raisonnable vue l'incertitude de la mesure de l' IQE qui est de l'ordre de 50% et résulte d'incertitudes sur de nombreux paramètres ($\langle E_{eh} \rangle_{hBN}$, n , i , V , I_{CL}).

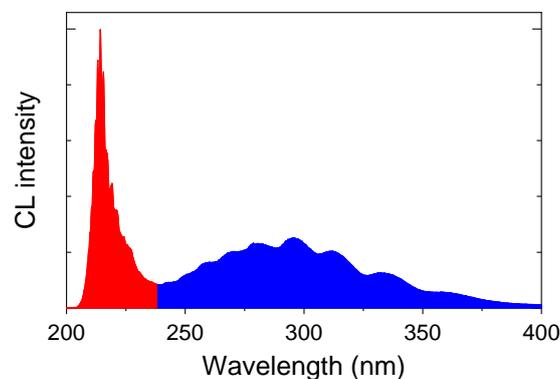


FIGURE II.17 – Spectre CL corrigé d'une homostructure hBN-hBN à 300 K. L'intensité intégrée de la bande de l'exciton libre du hBN apparaît en rouge, et l'intensité intégrée de l'émission large à 300 nm caractéristique des homostructures hBN-hBN apparaît en bleu.

II.4.4 CL résolue en temps

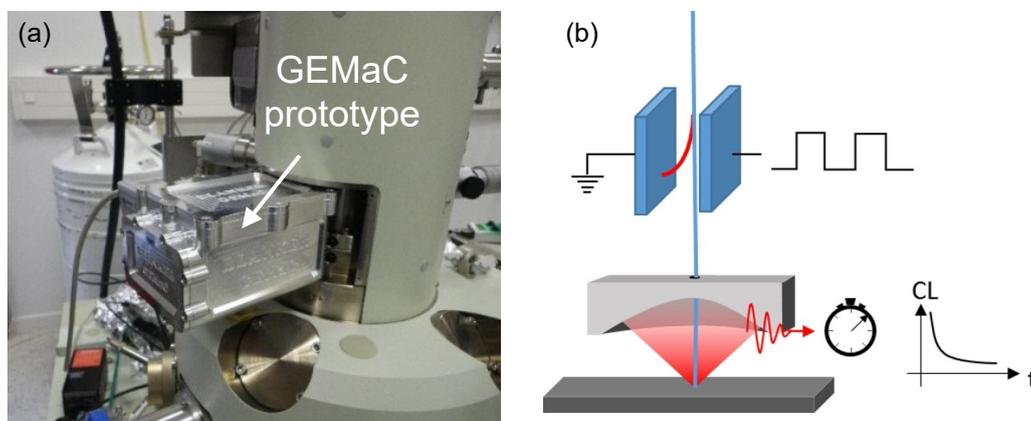


FIGURE II.18 – (a) Image du Blanker installé sur la colonne du MEB du GEMaC. (b) Schéma du principe de fonctionnement du Blanker.

L'étude de la dynamique des processus de luminescence par cathodoluminescence résolue en temps (TRCL) sera réalisée grâce à une paire d'électrodes placées de part et d'autre du faisceau d'électrons incidents. Le dispositif, appelé Blanker, a été conçu au GEMaC et monté sur la colonne de son MEB (figure II.18 (a)). La polarisation des électrodes permet de dévier rapidement le faisceau d'électrons incidents, pour interrompre l'excitation de manière quasi instantanée (figure II.18 (b)). Deux générateurs rapides de tension sont utilisés en fonction du taux de répétition souhaité. Le générateur Avtech (AVNN-1-C-OT), opérant entre 25 à 200 MHz, et le générateur Greenfield (Model 6040-201E) opérant de 0.01 à 100 MHz.

Lors des expériences de TRCL, le signal CL est collecté avec le détecteur rapide Photonis (Modèle MCP-PMT). Il a été customisé pour travailler en mode photon unique avec un faible bruit dans la gamme 200-550 nm. Son signal est enregistré par une carte de comptage (BECKER & HICKL : SPC-130 EM) synchronisée avec le générateur de tension.

Deux modes d'excitation sont possibles avec ce système : l'interruption du régime permanent et l'excitation pulsée. En interruption du régime permanent, une tension crête variant entre 0 V et 5 V est appliquée aux électrodes. Lorsque la tension est nulle, le faisceau d'électrons n'est pas dévié et l'échantillon est excité de manière continue. Lorsque la tension non nulle est appliquée à $t=0$, l'excitation continue est interrompue, et l'intensité de la luminescence chute, comme on peut le voir sur la figure II.19 (a) sur un échantillon de diamant dopé. En régime d'excitation pulsée, la tension appliquée est également un crête mais qui oscille entre un plateau à - 2.5 V et un plateau à + 2.5 V, faisant basculer le faisceau d'électrons d'une électrode à l'autre. C'est seulement sur les montées et descentes des plateaux que l'échantillon reçoit un pulse d'électrons (figure II.19 (b)).

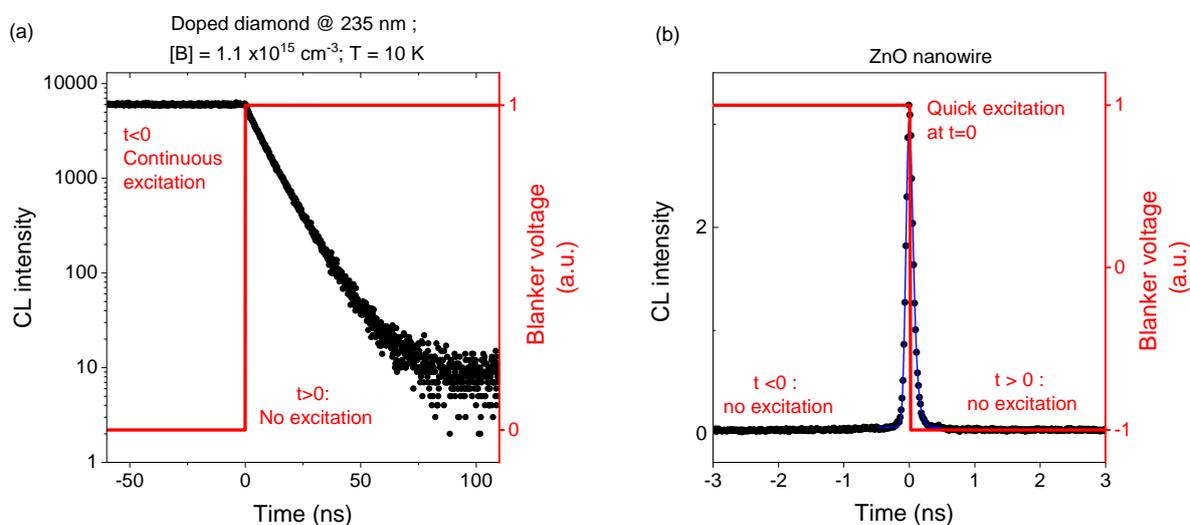


FIGURE II.19 – (a) Déclin TRCL sur un échantillon de diamant dopé bore après interruption du régime permanent à $t=0$. (b) TRCL sur un nanofil de ZnO au cours d'une excitation pulsée à $t=0$. La résolution temporelle du dispositif est mesurée à 100 ps (voir texte).

La résolution temporelle de la détection (photomultiplicateur, pré-amplificateur et carte de comptage) a été déterminée par des mesures du signal de CL résolue en temps de nanofils de ZnO de 100 nm de diamètre, sous excitation pulsée. Le gap direct du ZnO et les fortes recombinaisons de surface des nanofils donnent des déclin extrêmement courts (voir figure II.19 (b)). L'émission est ajustée par une gaussienne convoluée à une exponentielle décroissante de durée de vie 55 ps. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne définit ici la résolution temporelle ultime du dispositif de détection, mesurée à 100 ps avec une incertitude de l'ordre de 10%.

La gamme de temps de déclin mesurable s'étend entre environ 100 ps et 10 μ s, compte tenu de la résolution temporelle du dispositif et de la fréquence minimum accessible sur les générateurs de tension.

En résumé, les expériences de cathodoluminescence bénéficient de la grande versatilité que permet un microscope électronique à balayage pour le contrôle de l'excitation : focalisation, tension et courant variables. Avec sa calibration en intensité et son module résolu en temps, le système du GEMaC sera mis à profit pour l'étude des excitons dans le hBN et de ses homostructures en rotation dans les chapitres suivants.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents types d'échantillons et les méthodes d'analyse utilisées au cours de la thèse.

La variété de qualité des cristaux hBN massif a été mise en évidence et sera exploitée par la suite. Un montage a été mis au point pour permettre l'excitation très surfacique des échantillons à basse tension. Enfin une méthode d'assemblage d'homostructures hBN-hBN sous atmosphère contrôlée en boîte à gants a été développée. Les originalités des méthodes d'analyses sont la mesure de l'angle de rotation des homostructures hBN-hBN par la diffraction des électrons rétrodiffusés, la mesure de l'*IQE* de bandes de luminescence en CL grâce à la calibration en intensité du dispositif, et l'étude de la dynamique de recombinaison des excitons en TRCL.

Dans le chapitre 3, nous tirerons parti du panel varié d'échantillons massifs, sur lesquels l'*IQE* de la luminescence des excitons libres, égale à τ/τ_{rad} , et leur durée de vie τ seront mesurées en CL et en TRCL, afin d'en déduire le temps de vie radiatif τ_{rad} de l'exciton libre dans le hBN.

Dans le chapitre 4, la nouvelle méthode de montage des échantillons massifs et la versatilité de l'excitation MEB seront exploitées pour réaliser des expériences CL en fonction de la profondeur de l'excitation. Cela nous permettra d'étudier les effets de surface et la diffusion des excitons libres de hBN.

Les homostructures hBN-hBN seront le sujet du chapitre 5. Des études CL et TRCL en fonction de la température nous permettront d'étudier l'origine de leur luminescence caractéristique à 300 nm.

Enfin, dans le chapitre 6, le faisceau d'électrons et la cathodoluminescence seront utilisés pour fabriquer et étudier des centres colorés dans des cristaux de hBN dans le contexte des technologies quantiques.

CHAPITRE

III

DYNAMIQUE DE RECOMBINAISON DE L'EXCITON LIBRE
DANS LE HBN MASSIF

Sommaire

III.1 Présentation de l'expérience	46
III.1.1 Échantillons	46
III.1.2 Conditions expérimentales	46
III.1.3 Méthode de mesure simultanée du rendement quantique interne et de la durée de vie de l'exciton en TRCL	47
III.2 Résultats expérimentaux	47
III.3 Analyse des résultats	49
III.3.1 Évaluation du temps de vie radiatif de l'exciton libre	49
III.3.2 Analyse comparative de la qualité cristalline globale de cristaux de hBN massifs	49
III.4 Discussion – efficacité de luminescence du hBN	50
III.5 Conclusion	52

Ce chapitre se concentrera sur l'analyse en TRCL de la dynamique temporelle du déclin de l'exciton libre dans des échantillons hBN massifs de différentes qualités cristallines. Le premier objectif de cette étude est d'évaluer l'impact des défauts sur la durée de vie de l'exciton (τ) et de proposer un nouveau protocole expérimental de TRCL pour caractériser la qualité cristalline globale des échantillons hBN. Le second objectif est d'estimer le temps de vie radiatif de l'exciton libre (τ_{rad}) en mesurant simultanément τ et l'efficacité quantique interne (IQE) de la luminescence des excitons libres, selon la relation $IQE = \tau / \tau_{rad}$. L'analyse de la valeur de τ_{rad} fournira de nouvelles informations pour comprendre l'efficacité de la recombinaison radiative de l'exciton indirect dans le hBN et, par conséquent, sa forte luminescence.

III.1 Présentation de l'expérience

III.1.1 Échantillons

Un panel de 7 échantillons a été analysé (voir partie II.1) : un échantillon HPHT, qui fait office de matériau de référence pour la communauté des matériaux 2D, un échantillon synthétisé par la méthode PDC et cinq échantillons APHT, issus de différents solvants métalliques (Ni/Cr ou Fe), et présentant différentes concentrations isotopiques en bore. Ces échantillons ont été fixés sur un scotch carbone puis recouverts d'une fine couche d'or (voir partie II.1.2) pour éviter l'accumulation des charges dans le hBN. Des mesures de profilométrie optique révèlent que l'épaisseur des cristaux est supérieure à $5 \mu\text{m}$. Le tableau III.1 résume les caractéristiques des échantillons étudiés dans ce chapitre.

Échantillon	Épaisseur (μm)	Concentration isotopique en B	Solvant métallique
HPHT	300	Naturelle	BaBn
PDC	55	Naturelle	-
APHT#1	100	100% B ₁₀	Ni/Cr
APHT#2	5	Naturelle	Ni/Cr
APHT#3	8	Naturelle	Fe
APHT#4	25	100% B ₁₁	Fe
APHT#5	5	50% B ₁₀ , 50% B ₁₀	Fe

TABLEAU III.1 – Caractéristiques des échantillons hBN étudiés dans cette étude.

Tous les cristaux sont montés sur le même porte échantillon afin de réaliser l'ensemble des mesures en une unique série d'expériences. Ainsi, la mesure du rendement quantique interne, utilisée par la suite dans ce chapitre et décrite dans la partie II.4.3, présente une incertitude absolue de l'ordre de 50%, mais une incertitude relative, d'un échantillon à l'autre, de seulement de 10%.

III.1.2 Conditions expérimentales

Du fait de leur forte énergie de liaison, les excitons du hBN ne se dissocient pas significativement à température ambiante [60]. Cette étude a donc été réalisée à 300K. Les sept échantillons ont été analysés en CL en excitation continue (cw-CL) et en TRCL sous les mêmes conditions d'excitation. Une haute tension d'accélération de 15kV a été choisie afin d'éviter les effets de la surface supérieure [60] qui seront étudiés au chapitre 4. À cette tension, 99.9% des excitons

sont générés entre 0 et 2.6 μm de profondeur (calcul par simulation Monte-Carlo, voir partie II.3.4). Compte tenu de l'épaisseur des cristaux analysés, il n'y a pas non plus d'effet de la surface inférieure. Un courant faible de 85 pA a été choisi afin de s'affranchir des effets non linéaires tels que l'annihilation exciton-exciton (EEA, voir partie I.2.4).

Les déclins TRCL ont été filtrés à 215 ± 7.5 nm afin d'observer les recombinaisons radiatives des excitons libres. Sur chaque échantillon, une zone plane et homogène en apparence, sélectionnée avec les images MEB, a été choisie. Deux points séparés de quelques micromètres ont été analysés sur chaque zone, afin d'évaluer la reproductibilité de la mesure ainsi que l'homogénéité du signal sur la zone analysée.

III.1.3 Méthode de mesure simultanée du rendement quantique interne et de la durée de vie de l'exciton en TRCL

Le mode d'excitation utilisé est l'interruption du régime permanent décrit dans la partie II.4.4. L'intensité du signal TRCL sous excitation continue mesurée à $t < 0$ avec le photomultiplicateur correspond, à un facteur multiplicatif près, à l'intensité des spectres cw-CL mesurée avec la caméra CCD. En calibrant le signal TRCL avec l'intensité intégrée de la luminescence des excitons libres sur les spectres cw-CL, l'*IQE* peut donc être mesurée à partir de l'intensité du signal TRCL sous excitation continue, à $t < 0$, en suivant la méthode développée par Schué et al [60] et décrite dans la partie II.4.3.

Après l'interruption de l'excitation à $t=0$, il n'y a plus de génération d'excitons. Dès lors, la population d'excitons libres diminue du fait de la recombinaison des excitons. L'intensité CL de la bande à 215 nm est proportionnelle à la population d'excitons libres. Le temps caractéristique du déclin de la luminescence à 215 nm, mesuré en TRCL à $t > 0$, correspond donc à la durée de vie des excitons libres τ . Avec l'excitation profonde utilisée, ce temps de vie correspond à la durée de vie de l'exciton au cœur du cristal, loin de la surface.

Avec le protocole proposé, on peut mesurer le rendement quantique interne et la durée de vie de l'exciton à partir d'une seule mesure TRCL.

III.2 Résultats expérimentaux

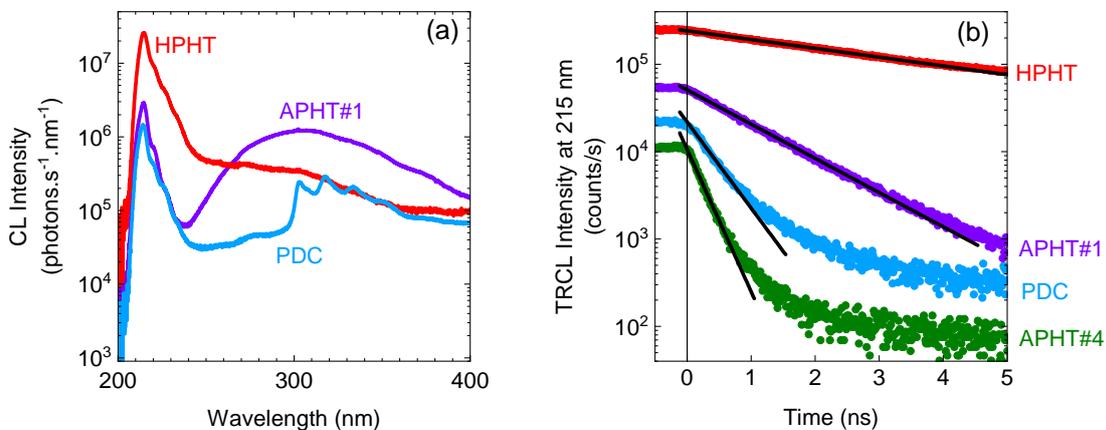


FIGURE III.1 – (a) Spectres CL sous excitation continue mesurés à 300 K sur des échantillons hBN (15 kV, 85 pA). (b) Déclins temporels de la luminescence des excitons libres, filtrée à 215 nm, après l'interruption de l'excitation continue à $t=0$ (15 kV, 85 pA).

La figure III.1 (a) montre des spectres enregistrés sur les zones d'analyse des échantillons HPHT, APHT#1 et PDC à 300K. Ces spectres sont corrigés spectralement (voir partie II.4.3). Le principal pic de luminescence apparaît à 215 nm et correspond à la recombinaison de l'exciton libre assistée par des phonons optiques, et ses répliques phonons à 221, 228 et 234 nm (voir partie I.2.3). L'intensité de cette luminescence varie d'un échantillon à l'autre. On observe également différentes bandes de luminescence liées à des défauts profonds aux plus hautes longueurs d'onde. Par exemple, une émission large apparaît entre 250 et 400 nm (voir partie I.4.1) dans l'échantillon APHT#1 ainsi que l'émission d'un centre coloré dont la ZPL est à 305 nm (voir partie I.4.1) sur l'échantillon PDC. Les échantillons présentent donc des qualités cristallines globales différentes, ainsi que des défauts de natures différentes.

La figure III.1 (b) montre le déclin de la luminescence de l'exciton libre après interruption de l'excitation continue à $t=0$. Sur l'échantillon APHT#1, le déclin a un caractère mono exponentiel sur plus de deux ordres de grandeur. En revanche, sur certains échantillons plus defectueux, tels que les échantillons PDC et APHT#4, la luminescence de l'exciton libre décline de manière mono-exponentielle sur un ordre de grandeur seulement. Ensuite une luminescence dont le temps caractéristique est plus long apparaît. On attribue cette composante lente du déclin à un dépiégeage d'excitons liés à des défauts peu profonds. Ce dépiégeage constitue un nouvel apport d'excitons libres, même après l'arrêt de l'excitation. La composante lente n'est donc pas significative des mécanismes de recombinaison de l'exciton libre. Afin de ne pas être affecté par cet effet, la durée de vie de l'exciton libre est mesurée en approchant une asymptote au début du déclin, comme illustré sur la figure III.1 (b).

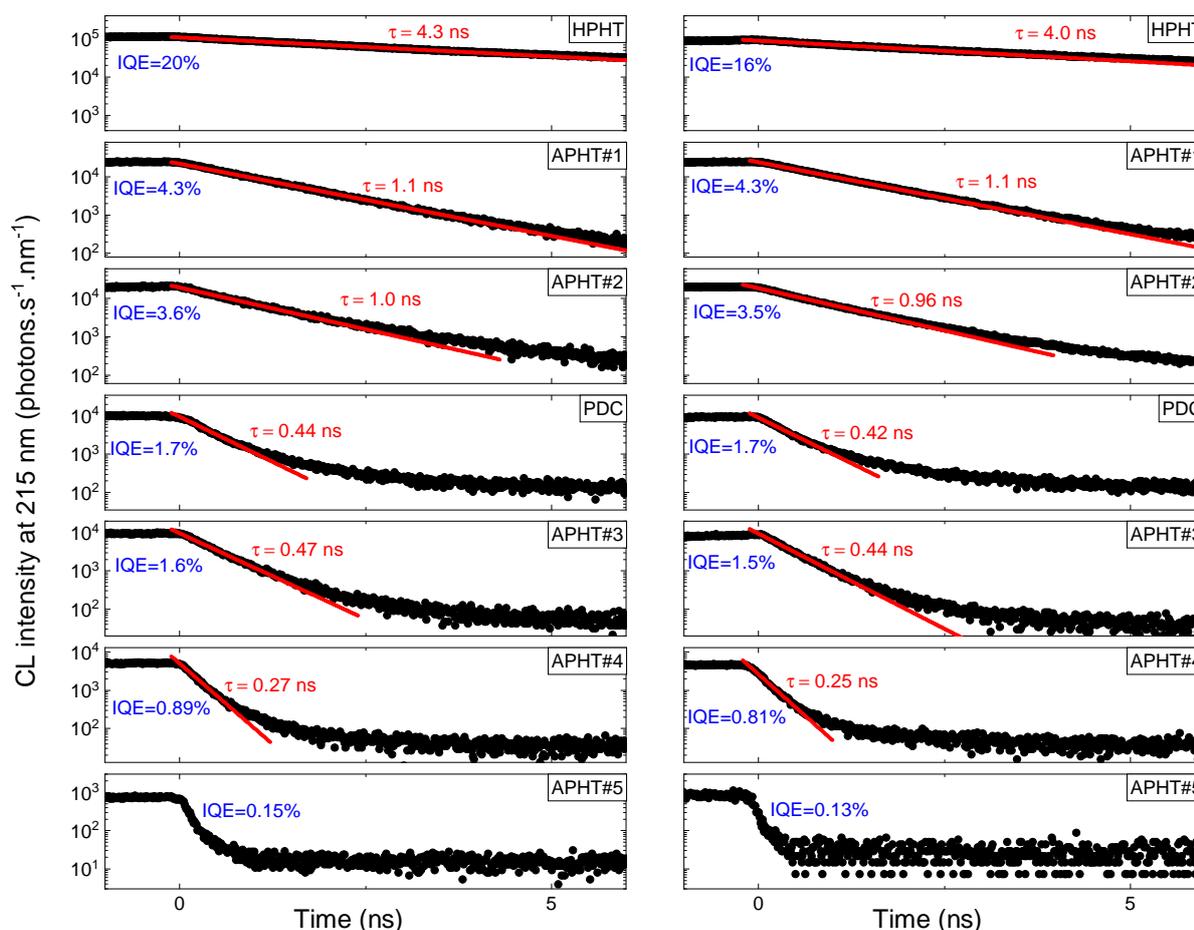


FIGURE III.2 – Déclins de la luminescence de l'exciton libre après interruption de l'excitation continue à $t=0$, sur 7 cristaux hBN.

L'ensemble des données expérimentales, avec les mesures de τ et de l' IQE , est présenté sur la figure III.2. Sur l'échantillon APHT#5, on observe que le temps caractéristique du déclin de la luminescence des excitons libres est inférieur à la résolution temporelle du dispositif de 200 ps, et que le rendement quantique interne est de l'ordre de 0.1%. Ces deux éléments indiquent un échantillon très défectueux dans lequel les excitons se désexcitent essentiellement sur des défauts. Sur les autres échantillons, on remarque que plus la durée de vie des excitons est longue, plus le rendement quantique est élevé, ce qui est attendu puisque $IQE = \tau / \tau_{rad}$. La figure III.2 montre les premières mesures de temps de vie de l'exciton libre dans le hBN massif, dont la mesure de 4.3 ns sur l'échantillon HPHT de référence.

III.3 Analyse des résultats

III.3.1 Évaluation du temps de vie radiatif de l'exciton libre

Le tableau 2 rassemble les valeurs de τ_{rad} obtenues à partir des valeurs de τ et d' IQE mesurées sur chaque échantillon et la figure III.3 montre la variation de la durée de vie de l'exciton en fonction de l' IQE . Les barres d'erreur correspondent à l'écart entre les deux mesures réalisées sur chaque échantillon. Le facteur de proportionnalité entre τ et IQE est similaire sur chaque échantillon. Sa valeur moyenne donne $\tau_{rad} = 27$ ns, comme illustré par la régression linéaire tracée en rouge sur la figure III.3. L'incertitude de 50% sur la mesure de l' IQE est le facteur limitant la précision de la mesure de τ_{rad} . Notre expérience fournit donc la première évaluation expérimentale de τ_{rad} dans le hBN :

$$\tau_{rad} = 27 \pm 13 \text{ ns} \quad (\text{III.1})$$

Échantillon	IQE (%)	τ (ns)	τ_{rad} (ns)
HPHT	18	4.3	23
APHT#1	4.2	1.1	27
APHT#2	3.5	0.99	28
PDC	1.7	0.43	25
APHT#3	1.6	0.45	28
APHT#4	0.85	0.26	31
APHT#5	0.14	< 0.1	-

TABLEAU III.2 – Mesures en TRCL de l' IQE et de la durée de vie de l'exciton libre, desquelles on déduit le temps de vie radiatif de l'exciton libre suivant la relation $IQE = \tau / \tau_{rad}$

III.3.2 Analyse comparative de la qualité cristalline globale de cristaux de hBN massifs

Le temps de vie de l'exciton libre τ est le résultat de la compétition entre recombinaisons intrinsèques et recombinaisons extrinsèques sur des défauts. En notant τ_{defaut}^i , le temps de vie caractéristique d'un canal non radiatif lié au défaut d'indice i , on a :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \sum_i \frac{1}{\tau_{defaut}^i} \quad (\text{III.2})$$

La valeur de la durée de vie τ reflète une concentration globale de défauts et indique la qualité cristalline globale d'un échantillon de hBN, sans faire d'hypothèse sur la nature de ces défauts (impuretés, défauts structuraux, ...). Plus la durée de vie de l'exciton libre est élevée, plus la densité de défauts est faible. On peut constater sur la figure III.3 que la

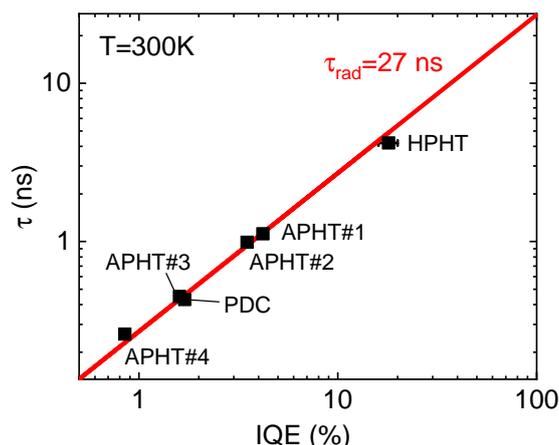


FIGURE III.3 – Durée de vie de l'exciton libre τ en fonction du rendement quantique interne IQE sur 6 échantillons de hBN. La durée de vie radiative τ_{rad} est évaluée par régression linéaire à 27 ns.

meilleure qualité est obtenue pour les cristaux HPHT largement au-delà de celle des cristaux APHT et PDC.

Précédemment, la mesure de l' IQE était utilisée pour les analyses comparatives de la qualité globale des cristaux massifs issus de différentes méthodes de synthèse, notamment dans le cadre du Flagship Graphene. Les inconvénients de la mesure de l' IQE sont sa dépendance à de nombreux paramètres expérimentaux et sa sensibilité à la qualité de l'alignement optique. Ils limitent la précision de sa mesure et sa reproductibilité. Les résultats obtenus dans cette étude ont permis de remplacer la mesure de l' IQE pour les analyses comparatives de la qualité des cristaux hBN par la durée de vie de l'exciton libre mesurée en TRCL. Cette méthode permettra aussi de lier la qualité des échantillons avec les performances des dispositifs à base de hBN.

III.4 Discussion – efficacité de luminescence du hBN

Le rendement quantique d'un semiconducteur est conséquence du temps de vie radiatif de son exciton libre puisque ce dernier détermine si la transition intrinsèque est favorisée ou non par rapport aux transitions extrinsèques liées aux défauts.

Pour comparer avec d'autres semiconducteurs indirects à grand gap, le temps de vie radiatif a été évalué expérimentalement à 200 μ s dans le silicium [199] à partir de la force de l'absorption intrinsèque [200], à 2 μ s dans le diamant par photoluminescence résolue en temps [201], et à 27 ns pour le hBN dans ce travail, avec des incertitudes de l'ordre de 50% pour les trois mesures. Le temps de vie radiatif de 27 ns dans le hBN est donc extrêmement court pour un exciton indirect. Comprendre l'origine de cette faible valeur nous permettra de comprendre pourquoi ce matériau à gap indirect présente des rendements quantiques de luminescence dignes des matériaux à gap direct les plus luminescents. C'est ce qui est exposé ci-dessous avec une analyse proposée par F. Ducastelle.

La durée de vie radiative d'un exciton est proportionnelle à $1/|S|^2$ où S est l'élément de matrice de transition associé à la transition assistée par un phonon. Suivant la théorie de la perturbation du second ordre, sa forme la plus simple est [47] [202] [203] :

$$S = \frac{M_{dX} M_{ephX}}{E_d - E_i + \hbar\omega_{ph}} \quad (\text{III.3})$$

M_{dX} est l'élément de matrice optique habituel pour la transition directe, M_{ephX} est l'élément de matrice électron-phonon couplant les fonctions d'onde de l'exciton direct et indirect, Ed et Ei sont les énergies de liaison respectives des excitons direct et indirect, et $\hbar\omega_{ph}$ est l'énergie du phonon impliqué dans la transition. Cette approche a également été adoptée par Laleyan et al. [204] [205], qui ont prédit une transition 600 fois plus efficace dans le hBN que dans le Si. Cependant, leur analyse ne considère pas les effets excitoniques, et se base sur la structure de bande des particules libres. Des calculs plus complets basés sur l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) ou sur des méthodes utilisant la matrice densité ont été effectués récemment [206] [207] [208]. Ces calculs prédisent correctement l'allure des spectres de luminescence du hBN, en particulier l'intensité relative des émissions assistées par chacun des phonons optiques à basse température. Ils ne permettent cependant pas d'évaluer quantitativement τ_{rad} .

L'intérêt de la formule simple ci-dessus est d'identifier facilement le rôle de chacun des paramètres sur le temps de vie radiatif de l'exciton libre dans des semi-conducteurs indirects. Dans la suite, nous comparons les différents termes de l'élément de matrice de transition S pour trois semi-conducteurs indirects, le Si, le diamant et le hBN en commençant par le terme au dénominateur.

Dans le hBN, la différence d'énergie entre excitons direct et indirect, $Ed - Ei$, est estimée à 70 meV [60], et les énergies des phonons $\hbar\omega_{ph}$, sont égales à 160 meV (mode optique transversal) et 185 meV (mode optique longitudinal). Pour le hBN, le dénominateur a une valeur de l'ordre de 0.2 eV. Pour le diamant et le silicium, la différence d'énergie entre exciton direct et exciton indirect est bien plus élevée, de l'ordre de 2 eV, ce qui signifie que le terme au dénominateur est environ un ordre de grandeur supérieur pour le diamant et le silicium que pour le hBN.

On s'intéresse maintenant aux termes du numérateur. Le premier élément de la matrice M_{dX} ou plus précisément $|M_{dX}|^2$ est connexe à la force d'oscillateur de la transition directe. Pour un état excitonique, il est lié à la fonction d'onde de l'exciton calculée pour une séparation nulle entre l'électron et le trou. Dans le cadre du modèle simple de Wannier-Mott (voir partie 1.2.1), la force de l'oscillateur est proportionnelle à $\frac{1}{\langle d_{eh} \rangle^3}$, avec $\langle d_{eh} \rangle$ la distance moyenne entre l'électron et le trou qui forment l'exciton. Pour un système anisotrope tel que le hBN, des corrections doivent être introduites. Néanmoins, au premier ordre, $|M_{dX}|^2$ évolue de la même manière que $\frac{1}{\langle d_{eh} \rangle^3}$. Le second facteur M_{ephX} est l'élément de matrice électron-phonon. Ce facteur est difficile à évaluer sans calculs ab initio appropriés. Dans le cas du diamant et du hBN, il est lié à la force des liaisons C-C et B-N, qui sont similaires, mais plus intenses que les liaisons Si-Si. De plus, le couplage exciton-phonon est local, cet élément de matrice est également sensible à la taille des excitons, et varie donc qualitativement de la même manière que M_{dX} . En résumé, le numérateur dépend essentiellement de la valeur de $\langle d_{eh} \rangle$, et au premier ordre, τ_{rad} est proportionnel à $\frac{1}{\langle d_{eh} \rangle^3}$.

Dans le cadre du modèle de Wannier-Mott (voir partie 1.2.1), la distance électron-trou moyenne est calculée à $\langle d_{eh} \rangle = 73 \text{ \AA}$ pour le Si [209] et à $\langle d_{eh} \rangle = 23 \text{ \AA}$ pour le diamant [210]. Pour le hBN, du fait de la forte énergie de liaison de l'exciton [60], la validité du modèle de Wannier-Mott est limitée. $\langle d_{eh} \rangle$ a donc été calculée par F. Paleari à partir de la fonction d'onde de l'exciton issue de calculs ab initio (voir les documents complémentaires de l'article paru sur le sujet [211]). On trouve $\langle d_{eh} \rangle = 7 \text{ \AA}$ pour l'exciton indirect et $\langle d_{eh} \rangle = 4.2 \text{ \AA}$ pour l'exciton direct. Cette faible valeur révèle que l'exciton est beaucoup plus compact dans le hBN que dans les deux autres matériaux. On trouve que τ_{rad} , qui est inversement proportionnel à $|S|^2$ est prédit par ces calculs être au moins 10^3 fois plus court dans le hBN que dans le diamant, et 10^5 fois plus court dans hBN que dans le silicium.

On constate sur la figure III.4 que la valeur mesurée pour hBN est 10^2 fois plus faible que dans le diamant, et 10^4 fois plus faible que dans le silicium. Notre approche théorique sous-estime donc le temps de vie radiatif du hBN. Cela peut s'expliquer par plusieurs raisons : d'une part, la formule utilisée perd en validité lorsque le dénominateur de l'expression est petit, ce qui est le cas pour le hBN, et d'autre part, il y a l'incertitude de 50% sur les valeurs des temps de vie radiatif. L'approche proposée donne des ordres de grandeurs cohérents avec ceux mesurés. Elle permet donc de comprendre l'origine des fortes disparités de la durée de vie radiative des excitons libres dans les semiconducteurs à gap indirect.

La figure III.4 où τ_{rad} est représenté en fonction de $\langle d_{eh} \rangle$ pour les trois matériaux montre une claire corrélation entre ces deux grandeurs. Cette corrélation nous permet d'identifier la compacité de l'exciton indirect du hBN comme la principale cause de son temps de vie radiatif très court et par voie de conséquence de l'efficacité de sa désexcitation radiative.

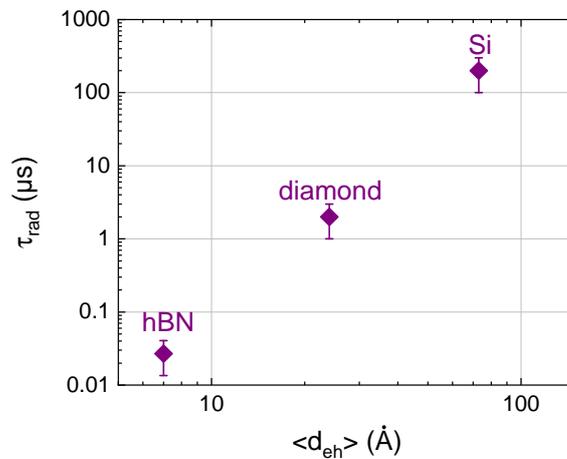


FIGURE III.4 – Temps de vie radiatif de l'exciton libre en fonction de la distance moyenne entre l'électron et le trou qui le constitue, dans le hBN, le diamant et le silicium.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique du déclin de l'exciton libre en TRCL sur un panel de 7 échantillons hBN de qualités diverses. Grâce à la calibration en intensité du photomultiplicateur utilisé pour les acquisitions TRCL, ainsi que des conditions d'excitation sélectionnées avec soin, l'efficacité quantique interne (IQE) et le temps de vie de l'exciton libre (τ) ont été mesurés simultanément à partir de déclins TRCL.

La durée de vie radiative de l'exciton libre, qui est une donnée intrinsèque au matériau, a été évaluée via la relation : $IQE = \tau / \tau_{rad} \approx 27$ ns. En comparant cette valeur avec celle du diamant et du silicium, ce temps de vie radiatif est trouvé particulièrement faible pour l'exciton indirect du hBN. Une analyse de la matrice de transition issue de la théorie des perturbations du second ordre a été réalisée. L'impact des différents termes est discuté pour les trois matériaux comparés. Il en ressort que la compacité de l'exciton est le principal effet responsable du temps de vie radiatif court de l'exciton libre dans le hBN massif. En fin de compte, le très fort rendement de luminescence des cristaux de hBN pour un matériau à gap indirect est enfin compris. C'est la compacité de l'exciton qui rend sa désexcitation intrinsèque particulièrement efficace.

D'un point de vue pratique, la mesure de la durée de vie de l'exciton libre s'est révélée être un excellent indicateur de la qualité cristalline globale des échantillons hBN massifs. Sa mesure présente une reproductibilité meilleure que l'indicateur précédemment utilisé à cet effet (le rendement quantique interne). Le procédé de mesure du temps de vie a donc été adopté dans le cadre du projet Flagship Graphene afin de comparer la qualité globale des échantillons issus des méthodes de synthèses développées par les équipes du projet.

CHAPITRE

IV

RECOMBINAISONS DE SURFACE ET DIFFUSION DE
L'EXCITON LIBRE DANS LE hBN

Sommaire

IV.1 Limites des mesures de diffusion en CL continue	56
IV.2 Protocole de mesure de la diffusion dans une direction donnée	57
IV.2.1 Principe de l'expérience	57
IV.2.2 Simulation Monte-Carlo du profil d'excitation	58
IV.2.3 Étude théorique de la diffusion 1D dans un milieu semi-infini	59
IV.2.4 Résumé du protocole expérimental	63
IV.3 Résultats obtenus pour le hBN	63
IV.3.1 Première application du protocole	63
IV.3.2 Effet de la qualité du hBN sur la diffusion excitonique	65
IV.3.3 Effet de la température sur la diffusion des excitons	67
IV.4 Conclusion	68

Dans le chapitre précédent, nous avons pris soin de nous affranchir des effets de surface afin de sonder les propriétés de l'exciton libre au cœur des cristaux de hBN. Dans ce chapitre, à l'inverse, les effets de surface sont à l'honneur. Les surfaces jouent un rôle bien connu dans les matériaux 3D, un rôle de défauts sur lesquels les excitons se désexcitent, ayant pour effet une limitation de l'efficacité de luminescence des dispositifs.

La diffusion des excitons est responsable des flux d'excitons vers les surfaces ainsi que des flux d'excitons d'un matériau à un autre. En plus d'activer les recombinaisons aux surfaces, elle détermine les chemins empruntés par les excitons au sein des dispositifs à base d'h2D. Comprendre la diffusion des excitons et leurs recombinaisons aux surfaces est une brique essentielle pour les nouvelles générations de dispositifs à base d'excitons dans les h2D.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une nouvelle méthode expérimentale en cathodoluminescence, adaptée à nos besoins, qui permet de mesurer la vitesse de recombinaison de surface et la longueur de diffusion de l'exciton. Le protocole expérimental sera appliqué à des échantillons de hBN de qualités cristallines différentes et à différentes températures pour sonder l'effet de la densité de défauts et de phonons sur les propriétés de diffusion de l'exciton, et pour quantifier le caractère recombinant de la surface du hBN.

IV.1 Limites des mesures de diffusion en CL continue

En CL, le volume de l'excitation est facilement contrôlable via la tension d'accélération des électrons et la focalisation du faisceau, ce qui en fait un excellent outil pour étudier les effets de surface et la diffusion de l'exciton. Les différentes approches expérimentales présentées sur la figure IV.1 consistent à exciter le cristal semiconducteur à une distance contrôlée et variable d'une sonde radiative ou non (telle qu'un second matériau, une interface ou un défaut ponctuel). Elles permettent d'étudier le transfert des excitons depuis le volume d'excitation vers la sonde, et d'accéder aux propriétés de diffusion de l'exciton en CL [212] [213] [214] [215] [216].

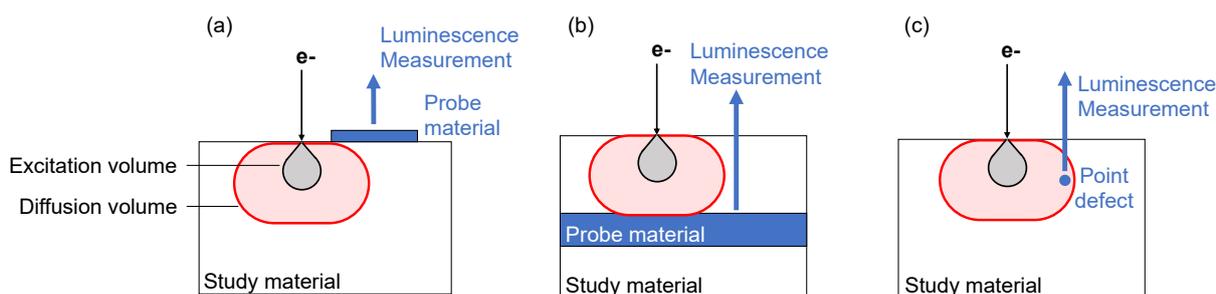


FIGURE IV.1 – Schémas d'expériences CL utilisant un matériau sonde pour étudier la diffusion latérale (a) ou en profondeur (b). Le cas d'un défaut ponctuel (c) est également représenté.

Ces approches présentent cependant des inconvénients :

- La fabrication d'échantillons adaptés à l'étude de la diffusion peut être complexe [212] [215] [216];
- Le dépôt d'énergie par faisceau d'électrons n'est pas homogène dans le volume, comme évoqué dans la partie II.3.4, ce qui complique l'analyse des résultats expérimentaux [214] [215] [212] [216];
- Le transfert d'excitons vers la sonde se fait par diffusion dans des directions cristallines qui ne sont pas forcément équivalentes. Les approches proposées jusqu'ici ne tiennent pas compte de l'anisotropie de la diffusion [214];

- Les recombinaisons aux surfaces libres du cristal peuvent parasiter le transfert d'excitons vers la sonde, auquel cas seule une longueur de diffusion effective est mesurée [216] [213] [214] [215] dont il est difficile d'extraire les paramètres physiques du matériau.

Elles ne sont pas adaptées au hBN dans lequel la diffusivité est a priori anisotrope et dont les propriétés recombinantes de la surface sont encore inconnues. Nous avons donc développé un nouveau protocole expérimental qui fait l'objet de la section suivante.

IV.2 Protocole de mesure de la diffusion dans une direction donnée

IV.2.1 Principe de l'expérience

Le protocole expérimental a été conçu pour être adapté aux situations de diffusion anisotrope, et son principe est présenté sur la figure IV.2. La surface libre du cristal est utilisée ici comme sonde de la diffusion de l'exciton, au cours d'expériences CL sous excitation continue en fonction de la profondeur de l'excitation.

La géométrie 1D s'obtient expérimentalement en défocalisant largement le faisceau d'électrons incidents devant la diffusion latérale. Cela permet de restreindre l'analyse des résultats à la diffusion selon une seule direction, qui est l'axe z comme indiqué sur la figure IV.2. La profondeur de l'excitation est modulée par la tension d'accélération des électrons.

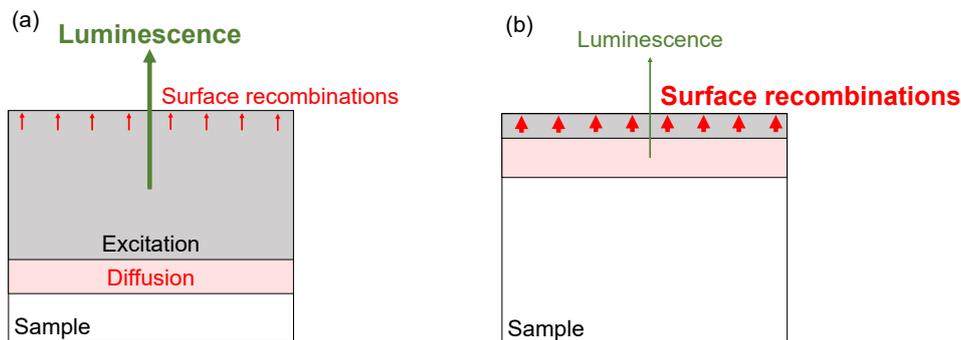


FIGURE IV.2 – Schéma de principe de l'expérience CL en géométrie 1D en fonction de la profondeur de l'excitation. (a) À forte profondeur d'excitation, réalisée par des électrons accélérés à haute tension, les effets de surface sont négligeables, l'intensité de luminescence provient très majoritairement du volume du cristal. (b) Aux faibles profondeurs d'excitation, les recombinaisons de surface sont favorisées, ce qui produit une chute de l'intensité de luminescence des excitons libres dans le volume du cristal.

Dans cette expérience, la diffusion des excitons à la surface alimente les recombinaisons de surface, ce qui diminue la population d'excitons libres dans le volume du cristal, et donc l'intensité de leur luminescence. L'analyse de l'intensité de la luminescence des excitons libres en fonction de la tension d'accélération permet ainsi de suivre quantitativement le flux d'excitons perdus par les recombinaisons de surface, ce qui nous renseigne sur la longueur de diffusion de l'exciton et la vitesse de recombinaison de surface. Dans la plupart des semiconducteurs, la surface libre d'un cristal est non radiative, mais cette méthode peut également être mise en œuvre avec des interfaces radiatives, nous en verrons une application au chapitre suivant.

Dans ce qui suit, la mise en œuvre de ce protocole du point de vue technique et théorique sera présentée. Dans un premier temps, des simulations Monte-Carlo seront réalisées afin d'évaluer le plus précisément possible la profondeur

de l'excitation pour différentes tensions d'accélération. Ensuite, une analyse théorique du problème sera menée à partir des équations de diffusion. Nous établirons une relation analytique simple pour décrire les résultats des expériences et en tirer les grandeurs physiques pertinentes que sont la diffusivité de l'exciton libre et la vitesse de recombinaison de surface. Le protocole expérimental sera ensuite appliqué aux cristaux hBN.

IV.2.2 Simulation Monte-Carlo du profil d'excitation

Différentes fonctions analytiques ont été proposées pour décrire le profil des pertes d'énergie d'un faisceau d'électrons en profondeur lors d'expériences MEB [190] [193]. Elles rencontrent un succès limité pour les analyses quantitatives puisqu'elles ne sont valables que pour certaines gammes de tension d'accélération et de densité de matériau. De nos jours, les algorithmes de simulation Monte-Carlo (MC) fournissent facilement des résultats précis, sur des larges gammes de tension d'accélération et pour tout type de matériaux [191]. Pour ces raisons, les simulations Monte-Carlo sont aujourd'hui préférées aux fonctions empiriques analytiques.

La dissociation des excitons n'est pas observée dans le hBN à température ambiante [60]. Dans ce qui suit on considérera donc qu'électrons et trous sont liés sous forme d'excitons et on négligera la contribution des porteurs libres.

Comme détaillé dans la partie II.4.1, la thermalisation des porteurs chauds et la formation d'excitons se fait sous quelques picosecondes [194] [195]. On peut donc considérer que, dans le hBN, la diffusion des espèces se fait principalement par les excitons en bord de bande, ce qui revient à considérer que les excitons sont générés directement là où l'énergie est déposée. On associe ainsi les pertes d'énergie en profondeur au profil de génération des excitons.

A noter que la méthode proposée pourrait s'appliquer aux porteurs libres minoritaires d'un semiconducteur dopé dans lequel la population d'excitons est négligeable (cas de la plupart des semiconducteurs à la température ambiante).

La distribution en profondeur des pertes d'énergie moyenne des électrons incidents est calculée par des simulations MC avec le logiciel Casino V2.42 [191] (voir partie II.3.4). Deux matériaux ont été analysés pour les besoins de cette étude : le nitrure de bore hexagonal (hBN, 50% B, 50% N, densité $2.18\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ainsi que le nitrure de gallium wurtzite (wGaN, 50% Ga, 50% N, densité $6.15\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Le wGaN permettra de tester le modèle analytique développé dans la partie qui suit sur un matériau plus dense.

Les profils de perte d'énergie en profondeur sont présentés en figure IV.3 (a). Pour chaque tension d'accélération, les trajectoires de 10^6 électrons incidents sont simulées dans les deux matériaux. On peut voir que l'excitation en profondeur par faisceau d'électrons est asymétrique. Les fortes différences observées entre le hBN et le wGaN permettent de comprendre pourquoi il n'existe pas à ce jour de relation analytique universelle pour décrire le profil des pertes d'énergie en profondeur des électrons dans un cristal.

On déduit la profondeur moyenne d'excitation $\langle z_e \rangle$ des profils de perte d'énergie en profondeur $E_{loss}(z)$ le long de l'axe z , avec la relation :

$$\langle z_e \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} z E_{loss}(z) dz}{\int_0^{+\infty} E_{loss}(z) dz} \quad (\text{IV.1})$$

La figure IV.3 (b) présente l'évolution de $\langle z_e \rangle$ en fonction de la tension d'accélération V sur la gamme 500 V - 50 kV. Elle est bien décrite par les lois puissances suivantes :

$$\langle z_e \rangle_{hBN} = 10.67V^{1.73} \quad (\text{IV.2})$$

$$\langle z_e \rangle_{wGaN} = 4.89V^{1.56} \quad (\text{IV.3})$$

avec $\langle z_e \rangle$ exprimée en nm et V en kV. Ce type d'évolution est attendu puisque les lois empiriques souvent utilisées pour estimer la profondeur d'arrêt donnent typiquement des lois de puissance de la tension d'accélération à l'exposant $5/3$ [190]. Le facteur de rétrodiffusion f est également évalué avec les simulations Monte-Carlo [191], il intervient dans le calcul de l'IQE [60]. Ces données sont rassemblées pour les deux matériaux dans le tableau IV.1.

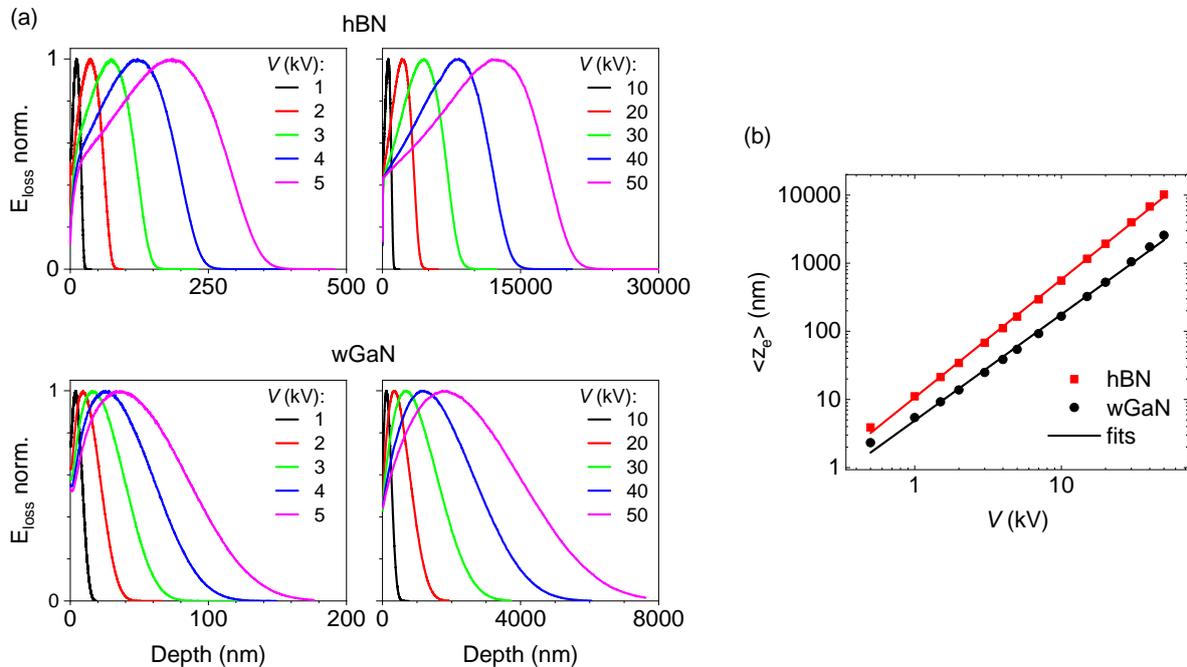


FIGURE IV.3 – Simulations Monte-Carlo (a) des profils de perte d'énergie des électrons dans le hBN et le wGaN, et (b) de la profondeur moyenne de l'excitation $\langle z_e \rangle$, pour différentes tensions d'accélération V des électrons incidents ainsi que leur fit par une loi puissance (détails dans le texte).

V (kV)	0.5	1	1.5	2	3	4	5	7	10	15	20	50
hBN $\langle z_e \rangle$ (nm)	3.9	11	21	34	68	111	164	295	555	1160	1930	10200
hBN f	0.1	0.08	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03
GaN $\langle z_e \rangle$ (nm)	2.3	5.4	9.2	14	25	38	54	92	167	324	525	2570
GaN f	0.27	0.27	0.26	0.26	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24	0.24	0.22

TABLEAU IV.1 – Profondeur moyenne d'excitation $\langle z_e \rangle$ et facteur de rétrodiffusion f calculés par simulation Monte-Carlo dans le hBN et le wGaN pour différentes tensions d'accélération V des électrons incidents.

IV.2.3 Étude théorique de la diffusion 1D dans un milieu semi-infini

Dans cette partie, nous cherchons à décrire la perte d'intensité de la luminescence due aux recombinaisons de surface en fonction de la profondeur de l'excitation dans une expérience CL 1D. Pour ce faire, nous nous intéressons à la distribution de la concentration d'excitons libres en profondeur, compte tenu du profil d'excitation, de la longueur de diffusion de l'exciton, et de la vitesse de recombinaison de surface.

La concentration d'excitons libres $n(z)$ qui s'établit en présence d'une génération d'excitons, \mathcal{G} , constante dans le

temps, résulte de l'équation de diffusion 1D :

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{n}{\tau} + \mathcal{G} = 0 \quad (\text{IV.4})$$

Avec D la diffusivité le long de l'axe z et τ la durée de vie de l'exciton dans le volume du cristal. La mesure de τ a été présentée dans le chapitre précédent, alors que mesurer D dans le hBN est l'un des objectifs de ce chapitre.

La surface libre du cristal en $z=0$ est considérée comme un puits pour la recombinaison des excitons. Elle est prise en compte comme une condition aux limites de l'équation de diffusion :

$$D \left[\frac{\partial n}{\partial z} \right]_{z=0} = s n(0) \quad (\text{IV.5})$$

Avec s la vitesse de recombinaison de surface (voir partie I.3.1), qui est égale à 0 lorsqu'il n'y a pas de recombinaisons à la surface, et tend vers $+\infty$ lorsque la surface est complètement recombinante.

La solution de l'équation différentielle IV.4 avec un profil d'excitation non trivial tel que présenté dans la partie précédente est un problème mathématique complexe. Cependant pour une source d'excitation plane à la profondeur $z = z_e$, une solution mathématique a été formulée par van Roosbroeck [217]. La distribution des excitons en régime stationnaire dans le cristal est donnée ici séparément en amont et en aval du plan de génération en z_e :

$$f_{z_e,a}(z) = \begin{cases} \frac{1}{2L} e^{-\frac{z}{L}} \left(e^{\frac{z_e}{L}} + a e^{-\frac{z_e}{L}} \right) & \text{si } z \leq z_e \\ \frac{1}{2L} e^{-\frac{z}{L}} \left(e^{\frac{z_e}{L}} + a e^{-\frac{z_e}{L}} \right) & \text{si } z \geq z_e \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

avec $L = \sqrt{D\tau}$ la longueur de diffusion le long de l'axe z . Cette distribution d'espèces peut s'interpréter comme étant le fruit de la source de génération réelle à la profondeur z_e et de son image virtuelle en réflexion sur la surface recombinante en $z=0$. La surface du cristal joue le rôle d'une sorte de miroir de coefficient a qui s'écrit $a = \frac{1-S}{1+S}$, avec $S = \frac{s}{v_D}$ la vitesse de recombinaison réduite, et $v_D = \frac{L}{\tau}$ la vitesse de diffusion. Les valeurs limites de a sont -1 et 1. Elles sont atteintes respectivement lorsque la vitesse de recombinaison est infinie, et lorsqu'elle est nulle, ce qui correspond alors à la réflexion totale des excitons sur la surface.

Les équations de diffusion sont linéaires, ce qui nous a permis d'étendre ce résultat à un profil d'excitation quelconque. On note $g(z)$ le profil de génération normalisé, tel que $\int_0^{+\infty} g(z) dz = 1$. La concentration d'excitons en profondeur s'écrit alors :

$$n(z) = \frac{G\tau}{A} \int_0^{+\infty} f_{z_e,a}(z) g(z_e) dz_e \quad (\text{IV.7})$$

Cette expression indique comment la population d'excitons se distribue en profondeur sous l'effet combiné de la diffusion et d'un profil d'excitation donné $g(z)$. Le pré-facteur contient le taux de génération des excitons G défini dans la partie II.4.1, la surface du faisceau A , (avec $A \gg L_{\text{laterale}}^2$, condition nécessaire pour assurer la géométrie de diffusion 1D), et la durée de vie de l'exciton τ au cœur du cristal (loin de la surface).

Les recombinaisons à la surface du cristal sont responsables d'une chute de la population d'excitons libres, et donc d'une diminution de l'intensité de sa luminescence. Plutôt que d'intégrer l'équation (4) sur la coordonnée z pour trouver la population totale d'excitons on calcule plus directement la population N' d'excitons perdus par recombinaison en surface avec le flux d'excitons en surface [218] :

$$N' = D \left[\frac{\partial n}{\partial z} \right]_{z=0} A\tau \quad (\text{IV.8})$$

Ce qui donne :

$$\frac{N'}{N} = \frac{(1-a)}{2} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{z}{L}} g(z) dz \quad (\text{IV.9})$$

avec $N = G\tau$, la population d'excitons qui s'établit en l'absence de pertes en surface ($s=0$). Rappelons que l'intensité de la luminescence est proportionnelle à la population d'excitons libres. En notant I l'intensité CL des excitons libres et I_0 l'intensité CL en l'absence de pertes en surface (cas limite des hautes tensions d'accélération), on a : $\frac{I}{I_0} = 1 - \frac{N'}{N}$. Finalement, sous excitation continue l'effet de la diffusion et des recombinaisons de surface sur l'intensité CL est donné par :

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \frac{(1-a)}{2} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{z}{L}} g(z) dz \quad (\text{IV.10})$$

L'intensité I/I_0 peut donc être calculée en intégrant les profils de génération Monte-Carlo dans l'équation IV.10 discrétisée. Les résultats sont présentés sur la figure IV.4, en fonction de la profondeur d'excitation moyenne $\langle z_e \rangle$ normalisée par L et pour différentes valeurs de a comprises entre -1 et 1.

A ce stade, le calcul reste lourd à mettre en œuvre puisqu'il nécessite la donnée d'un grand nombre de profils de générations en fonction de l'énergie incidente des électrons. Nous avons donc également étudié des profils de génération plus simples $g(z) = \Pi(z)$ avec une génération constante jusqu'à la profondeur d'arrêt R .

$$\Pi(z) = \begin{cases} 1/R & \text{si } 0 \leq z \leq R \\ 0 & \text{si } z > R \end{cases} \quad (\text{IV.11})$$

On note que la profondeur moyenne de l'excitation est égale à $\langle z_e \rangle = R/2$. Dans cette situation, on obtient un résultat analytique simple pour l'intensité CL :

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \frac{(1-a)}{2} \frac{1 - e^{-2\frac{\langle z_e \rangle}{L}}}{2\frac{\langle z_e \rangle}{L}} \quad (\text{IV.12})$$

En comparant un profil réel $g(z)$ et un profil simple $\Pi(z)$ qui présentent la même profondeur moyenne d'excitation $\langle z_e \rangle$, nous pouvons sonder l'effet de l'allure du profil de l'excitation indépendamment de $\langle z_e \rangle$.

Les résultats analytiques sont présentés sur la figure IV.4 en traits pleins et comparés avec les calculs numériques réalisés pour hBN et wGaN. Un résultat important est que l'expression analytique proposée est en excellent accord avec les résultats numériques, que ce soit pour un matériau léger, ici le hBN, ou un matériau lourd, ici le wGaN, et quelles que soient les valeurs de a et L . Cela indique que l'allure exacte du profil de l'excitation $g(z)$ a un impact mineur sur l'intensité de la luminescence. Ce résultat démontre que le facteur clef qui régit l'intensité de la cathodoluminescence est la profondeur moyenne de l'excitation par le faisceau d'électrons $\langle z_e \rangle$, ce qui justifie l'utilisation de la formule analytique IV.12 pour analyser les résultats expérimentaux qui vont suivre.

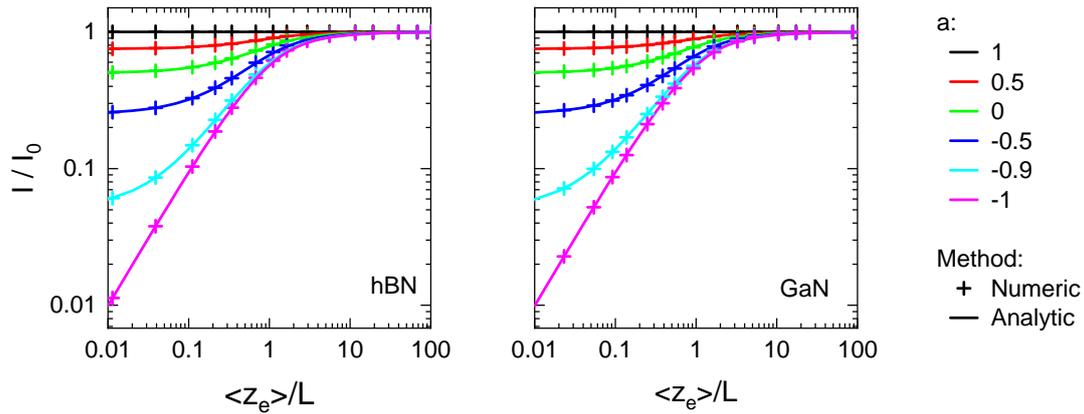


FIGURE IV.4 – I/I_0 en fonction de $\langle z_e \rangle / L$, sous excitation continue et en considérant les recombinaisons de surface. Les résultats sont obtenus numériquement en prenant en compte les profils de génération issus des simulations MC (croix), et analytiquement avec l'équation IV.12 en prenant le profil de génération $\Pi(z)$. Deux matériaux de densités différentes sont comparés, le hBN (2.18 g.cm^{-3}), et le wGaN (6.15 g.cm^{-3}).

La figure IV.5 illustre l'impact séparé des paramètres a et L sur l'intensité de cathodoluminescence mesurée. Le paramètre a (figure IV.5 (a)), associé à la vitesse de recombinaison de la surface, modifie l'allure de la courbe, en particulier aux profondeurs d'excitation faibles devant la longueur de diffusion. Une modification de la longueur de diffusion L (figure IV.5 (b)) n'a pas d'influence sur l'allure de la courbe mais se traduit par une translation selon l'axe des abscisses. On comprend ainsi qu'avec des mesures sur une gamme suffisante de profondeurs d'excitation, on pourra évaluer L et a indépendamment.

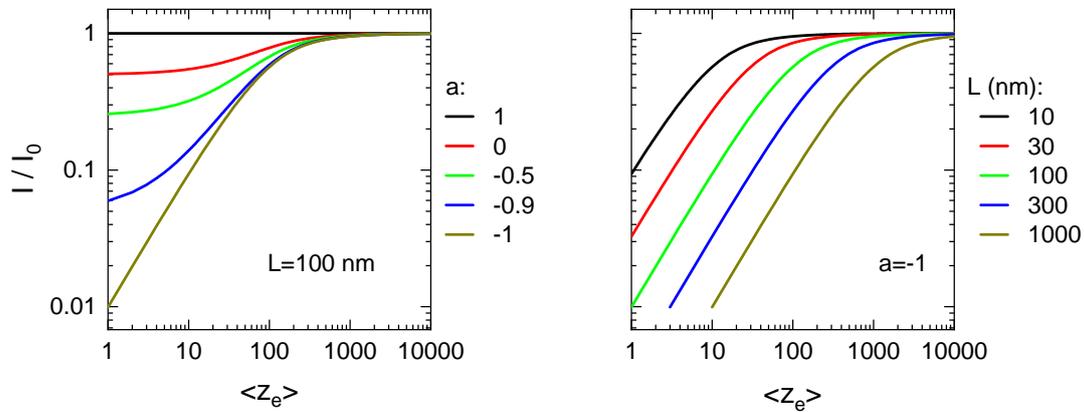


FIGURE IV.5 – Effets séparés de a et L sur l'intensité de cathodoluminescence, telle que calculée avec l'équation IV.12.

Pour finalement évaluer les propriétés physiques du cristal semiconducteur que sont la diffusivité de ses excitons libres $D = L^2/\tau$ et sa vitesse de recombinaison de surface $s = \frac{L}{\tau} \frac{1-a}{1+a}$, il est nécessaire de connaître le temps de vie de l'exciton τ . Sa mesure se fait indépendamment en TRCL à haute tension d'accélération, comme cela a été présenté dans le chapitre 3.

Pour terminer, notons que le développement analytique proposé ici est inspiré des travaux précurseurs de Wittry et al en 1967 [219]. Contrairement à ce que laisse entendre le titre de cet article « Measurement of diffusion lengths in direct gap semiconductors by electron beam excitation », la méthode proposée ne s'applique en l'état seulement aux semiconducteurs à gap indirect. Pour étendre ce modèle aux semiconducteurs à gap direct, le phénomène de

réabsorption de la luminescence qui y est très marqué, devra être pris en compte.

IV.2.4 Résumé du protocole expérimental

On résume le protocole de mesure de L , D et s en cathodoluminescence :

- Simulation Monte-Carlo pour déterminer la profondeur d'excitation moyenne $\langle z_e \rangle$ en fonction de la tension d'accélération dans le matériau étudié;
- Mesure de l'intensité CL, I , des excitons libres pour chaque tension d'accélération jusqu'à atteindre le plateau d'intensité, I_0 , à haute tension d'accélération;
- Ajustement de la courbe I/I_0 en fonction de $\langle z_e \rangle$ avec la fonction analytique IV.12. On en déduit les valeurs de L et a ;
- Mesure indépendante de τ en TRCL à haute tension pour déduire D et s .

IV.3 Résultats obtenus pour le hBN

Quatre cristaux massifs de hBN ont été étudiés, ils sont issus de différentes méthodes de synthèse (voir partie II.1.1) : Haute Pression Haute Température (échantillons HPHT1 et HPHT2), Pression Atmosphérique (échantillon APHT), et Céramique Dérivée de Polymère (échantillon PDC). Les échantillons ont été montés avec un pont conducteur en laque d'argent recouvrant partiellement la surface de l'échantillon, et disposés sur un substrat de silicium dopé conducteur. Ce montage a été mis en œuvre pour s'affranchir des effets de charges sous faisceau d'électrons du hBN très isolant tout en gardant une surface hBN-air libre (voir partie II.1.2), ce qui a permis d'étudier la CL des cristaux sur une grande gamme de profondeur d'excitation (10 – 5000 nm). Les épaisseurs des échantillons ont été mesurées à plus de 40 μm en profilométrie mécanique, ce qui justifiera a posteriori l'hypothèse de milieu semi-infini émise dans la partie théorique.

IV.3.1 Première application du protocole

Cette partie présente une première application du protocole développée sur une série de mesures CL réalisée sur l'échantillon APHT en faisant varier la tension d'accélération entre 500 V et 20 kV. Le faisceau d'électrons a été largement défocalisé avec un diamètre de 3.5 μm . Une faible puissance d'excitation $P = iV$ d'environ 1 μW a été choisie pour éviter les effets non linéaires tels que l'annihilation exciton-exciton (voir partie I.2.4).

Pour tenir compte des petites variations de la puissance d'excitation d'une mesure à l'autre (inférieure à $\pm 20\%$), et de l'impact sur la génération de la faible la variation du facteur de rétrodiffusion f avec la tension d'accélération ($\pm 3\%$, voir tableau IV.1), nous avons choisi d'évaluer l'intensité de l'émission normalisée par le taux de génération, ce qui revient à évaluer IQE/IQE_0 plutôt que I/I_0 . Avec ces corrections prises en compte dans le calcul de IQE/IQE_0 , l'incertitude expérimentale est limitée à 20%, résultat des incertitudes sur la mesure de l'intensité de CL et sur celle du courant d'électrons.

La figure IV.6 (a) montre deux spectres enregistrés à 300 K sur l'échantillon APHT, avec une puissance d'excitation de 0.9 μW , et à deux tensions d'accélération différentes. On observe une chute d'un facteur 10 de l'intensité de la luminescence des excitons libre se recombinant dans le cristal, due aux recombinaisons de surface qui sont favorisées aux faibles profondeurs d'excitation.

La figure IV.6 (b) montre le rapport IQE/IQE_0 (avec IQE_0 l'efficacité mesurée à haute tension d'accélération sans pertes en surface) en fonction de la profondeur moyenne de l'excitation $\langle z_e \rangle$ (voir le tableau IV.1 pour la correspondance tension - profondeur). Le plateau d'intensité attendu est atteint aux grandes profondeurs d'excitation, quand la plupart des excitons sont générés trop loin de la surface pour y diffuser. La part des recombinaisons en surface est alors négligeable devant les recombinaisons en volume. En revanche, aux petites tensions d'accélération, l'intensité IQE/IQE_0 chute de plus d'un ordre de grandeur. Cette chute est attribuée aux recombinaisons de surface qui deviennent le canal de recombinaison majoritaire lorsque l'excitation est superficielle.

Le meilleur ajustement des résultats expérimentaux par la relation IV.12 donne $L=92$ nm et $a=-1$, tel que tracé en trait noir sur la figure. Compte tenu de l'incertitude de mesure de 20%, l'intervalle de confiance à 95% pour L est 84 - 100 nm, ce qui correspond à une incertitude sur L de ± 8 nm. La valeur de -1 trouvée pour a correspond à une vitesse de recombinaison s infinie. Cela n'est malheureusement pas très satisfaisant pour évaluer la valeur, grande mais finie, de s . La fonction (9) est tracée pour $L=92$ nm et différentes valeurs de a . Cela permet d'estimer que $a < -0.9$ sans quoi les données expérimentales ne sont plus correctement ajustées.

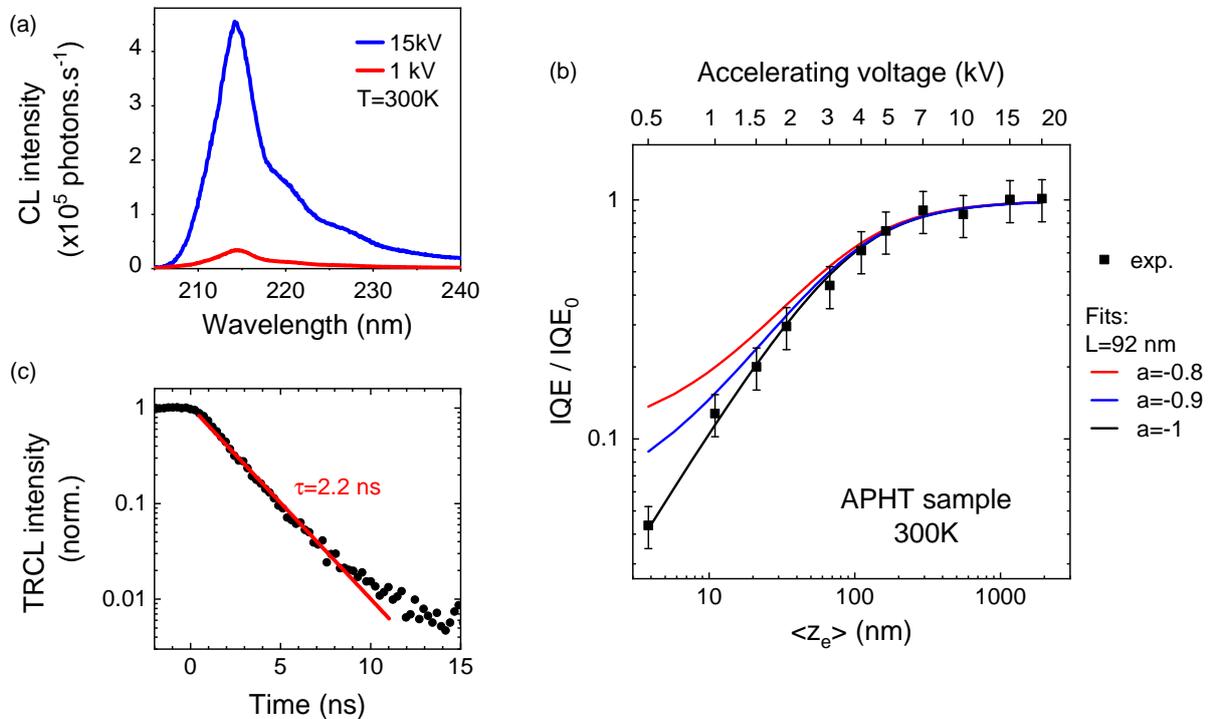


FIGURE IV.6 – (a) Spectres CL mesurés à température ambiante sur l'échantillon APHT aux tensions d'accélération de 1 et 15 kV sous une puissance d'excitation identique de $0.9 \mu\text{W}$. La réponse spectrale du détecteur est corrigée [60]. (b) IQE/IQE_0 en fonction de la tension d'accélération et de la profondeur moyenne de l'excitation associée (voir tableau IV.1). La fonction IV.12 est tracée pour $L=92$ nm et différentes valeurs de a . (c) Déclin temporel de l'exciton libre, filtré à 215 nm, après interruption du régime d'excitation CL permanent (15 kV) à $t=0$, à partir duquel on mesure la durée de vie de l'exciton.

Enfin, la figure IV.6 (c) montre le déclin de la luminescence de l'exciton libre sur l'échantillon APHT à partir duquel on mesure le temps de vie de l'exciton τ à 2.2 ns avec la méthode présentée dans le chapitre 3. Cette mesure de τ permet d'évaluer la diffusivité D et de définir une borne inférieure pour la vitesse de recombinaison de surface s du hBN, les résultats sont résumés dans le tableau IV.2.

L (nm)	a	τ (ns)	s (cm.s ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)
92 ± 8	< -0.9	2.2 ± 0.2	>7*10 ⁴	0.04 ± 0.01

TABLEAU IV.2 – L , τ et a mesurés par expériences CL sur l'échantillon APHT à 300K. On en déduit les valeurs de $D = L^2/\tau$ et une borne inférieure de $s = \frac{L}{\tau} \frac{1-a}{1+a}$.

Pour rappel dans les semiconducteurs sp^3 on trouve des vitesses de recombinaison de surface allant de 1 à près de 10^6 cm.s⁻¹, comme dans le diamant [88] ou le GaAs [86]. En croisant les bornes inférieures de s mesurées sur les différents échantillons hBN et indiquées sur le tableau IV.3, on évalue une limite basse de s à 10^5 cm.s⁻¹, ce qui situe la surface du hBN au niveau des surfaces considérées comme les plus recombinantes dans les semiconducteurs.

Ce résultat n'était pas attendu. Contrairement aux matériaux hybridés sp^3 , la surface du hBN ne présente pas de liaisons covalentes σ non satisfaites (liaisons pendantes). Les contaminations de surface connues pour avoir des effets significatifs sur les recombinaisons de porteurs pourraient être évoquées. Même si elles sont difficiles à écarter complètement, nous rappelons ici que nous avons pris soin d'étudier des surfaces propres, fraîchement clivées.

Comme précisé dans la partie I.2.5, un état excitonique de surface peu profond est prédit [68] et observé expérimentalement à basse température [60]. Son rôle éventuel sur la vitesse de recombinaison de surface pourrait être une piste à explorer. On voit que ce sujet nécessite des études complémentaires aussi bien expérimentales que théoriques.

Quelle que soit son origine, l'importance des recombinaisons de surface, que nous avons mise en évidence ici pour hBN, permet de comprendre la difficulté à mesurer la luminescence de ses couches atomiques. En présence d'une telle vitesse de recombinaison en surface, la luminescence des couches fines est forcément très faible comme cela a été observé expérimentalement par L. Schué dès 2016 [69].

Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, les surfaces des matériaux 2D peuvent également être une limite à l'efficacité de leur luminescence et il s'agit de les passiver pour les utiliser dans des dispositifs optoélectroniques. Des articles récents montrent que les rendements quantiques de luminescence des couches atomiques de TMDs n'atteignent 1 que lorsqu'elles sont passivées [220] [221]. L'augmentation du rendement quantique suite à la passivation du matériau révèle que des recombinaisons non radiatives ont lieu à la surface TMD-air. De telles techniques de passivation seraient à envisager pour réduire les recombinaisons non radiatives à la surface du hBN.

Outre les effets de surface, la longueur de diffusion a été mesurée sur cet échantillon APHT à $L=92 \pm 8$ nm et la diffusivité est évaluée à $D=0.04 \pm 0.01$ cm².s⁻¹ grâce à la mesure indépendante de τ . Dans la suite, nous chercherons à voir comment évoluent les propriétés de diffusion en fonction de la qualité du hBN et de la température afin d'identifier quelles sont les mécanismes physiques qui limitent la diffusion de ses excitons libres.

IV.3.2 Effet de la qualité du hBN sur la diffusion excitonique

Le chapitre 3 a montré que nous disposons d'échantillons de qualités différentes bien caractérisées par les mesures TRCL. On les utilise ici pour identifier l'impact des défauts sur la diffusion des excitons. 4 échantillons HPHT1, HPHT2, APHT, et PDC ont été étudiés selon le protocole développé précédemment. Les mesures sont présentées sur la figure IV.7. Sur les échantillons HPHT1, HPHT2 et APHT, l'ajustement de la fonction IV.12 permet d'évaluer indépendamment la longueur de diffusion de l'exciton et la valeur de a . a est trouvé proche de -1 et comme précédemment nous avons évalué sa borne supérieure. La durée de vie de l'exciton est mesurée directement en TRCL avec la méthode développée dans le chapitre 3. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.3.

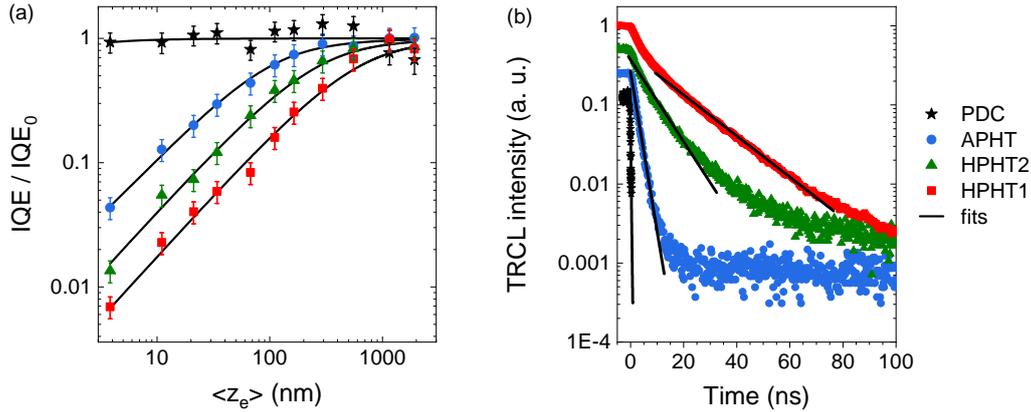


FIGURE IV.7 – (a) IQE/IQE_0 mesurée sur les échantillons HPHT2, HPHT1, APHT et PDC en fonction de la profondeur moyenne d'excitation $\langle z_e \rangle$ (calculée par simulation MC pour chaque tension d'accélération, voir tableau IV.1). L'ajustement de la fonction analytique IV.12 apparaît en trait plein. (b) Déclins temporel de l'exciton libre sur les 4 échantillons, filtrés à 215 nm, après interruption du régime d'excitation CL permanent (15 kV), dont est extrait la durée de vie τ de l'exciton sur les différents échantillons.

Échantillon	L (nm)	a	τ (ns)	s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
HPHT1	570 ± 80	< -0.98	16.5 ± 2	$> 3 \cdot 10^5$	0.20 ± 0.07
HPHT2	246 ± 35	< -0.96	8.4 ± 0.6	$> 1 \cdot 10^5$	0.07 ± 0.03
APHT	92 ± 8	< -0.9	2.2 ± 0.2	$> 7 \cdot 10^4$	0.04 ± 0.01
PDC	< 5	-	0.03 ± 0.015	-	< 0.02

TABLEAU IV.3 – L , a et τ mesurés par expérience CL sur les échantillons HPHT1, HPHT2, APHT et PDC à 300 K, dont on déduit la vitesse de recombinaison de surface s et la diffusivité D . Pour l'échantillon PDC, τ est extrapolée de l' IQE mesurée à haute tension d'accélération. Pour les autres échantillons, τ est mesuré directement en TRCL.

Sur l'échantillon PDC de moins bonne qualité, l'intensité de la luminescence des excitons libres est très faible et quasiment constante sur toute la gamme des profondeurs d'excitation sondées. Seul le plateau d'intensité est observé pour les tensions d'accélération utilisées, ce qui révèle une très faible longueur de diffusion dans cet échantillon. L'ajustement par la fonction IV.12 reste correct pour des valeurs de L inférieures à 5 nm. On en déduit que $L < 5$ nm pour l'échantillon PDC. Par ailleurs, le déclin de l'exciton libre dans cet échantillon est mesuré à la limite de la résolution temporelle du système TRCL. Compte tenu de la valeur de l' IQE mesurée à 0.1% à 15 kV sur cet échantillon, on évalue indirectement la durée de vie de l'exciton dans l'échantillon PDC à 30 ± 15 ps grâce aux résultats du chapitre 3. Cette valeur est effectivement trop faible par rapport à la résolution temporelle du dispositif TRCL (100 ps) pour être mesurée directement.

Les résultats du tableau IV.3 montrent une chute de la diffusivité des excitons libres de plus d'un ordre de grandeur entre les différents échantillons, ce qui est illustré sur la figure IV.8. Nous avons vu au chapitre 3 que la durée de vie de l'exciton dans le cristal massif (à haute tension) est un indicateur de la densité de défauts, qu'ils soient structuraux ou chimiques. Cette étude révèle une claire corrélation entre la densité de défauts et la diffusivité des excitons libres sur nos échantillons. La forte chute de la diffusivité observée sur les échantillons HPHT2, APHT et PDC par rapport à l'échantillon HPHT1 montre que la diffusion est limitée par les collisions exciton-défaut au moins sur ces 3 échantillons.

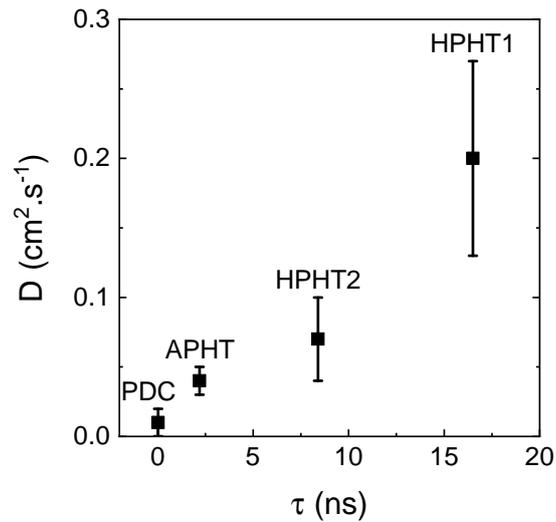


FIGURE IV.8 – Diffusivité de l'exciton libre dans le hBN à 300 K en fonction de la qualité du matériau, indiquée par le temps de vie de l'exciton sur les 4 échantillons étudiés.

Pour l'échantillon HPHT1, on peut se demander si la densité de défauts est suffisamment faible pour que la diffusivité soit limitée par les collisions sur les phonons, correspondant au régime de diffusion intrinsèque du cristal idéal sans défauts. Pour répondre à cette question, nous avons étudié la diffusion à basse température dans cet échantillon afin de réduire la densité de phonons. Dans le cas d'une diffusivité limitée par les phonons, on s'attend à une forte augmentation à basse température.

IV.3.3 Effet de la température sur la diffusion des excitons

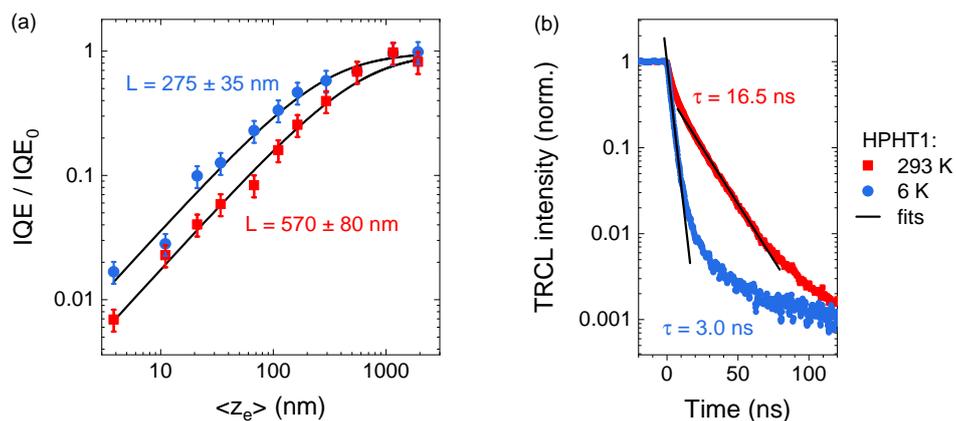


FIGURE IV.9 – (a) IQE/IQE_0 mesurée sur le cristal HPHT1 en fonction de la profondeur moyenne d'excitation $\langle z_e \rangle$ (calculée par simulation MC pour chaque tension d'accélération, voir tableau IV.1), à 293 K et à 6 K. L'ajustement de la fonction analytique IV.12 apparaît en trait plein. (b) Déclin temporel de la luminescence de l'exciton libre après l'interruption du régime d'excitation CL permanent (15 kV) à 293K et à 6K. La durée de vie τ de l'exciton est mesurée pour ces deux températures.

Deux séries de mesures ont été réalisées sur l'échantillon HPHT1 à 293 K et à 6 K. La figure IV.9 montre le rapport IQE/IQE_0 en fonction de la profondeur moyenne de l'excitation $\langle z_e \rangle$ à 300 K (en rouge) et à 6 K (en bleu) et la mesure de la durée de vie de l'exciton à ces températures. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.4. On observe que la

longueur de diffusion ainsi que le temps de vie diminuent à basse température. Les deux phénomènes se compensent en termes de diffusivité. La différence de diffusivité de $0.04 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ mesurée aux deux températures n'est pas significative devant l'erreur de la mesure. Or, lorsque le régime intrinsèque est atteint, on s'attend à ce que la diffusivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on diminue la température de 300 à 5 K [96]. On conclut donc que même dans cet échantillon, la diffusivité des excitons libres est limitée par les défauts à température ambiante et à basse température.

Température (K)	L (nm)	a	τ (ns)	s ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
6	275 ± 35	< -0.95	3.0 ± 0.3	$> 3 \cdot 10^5$	0.24 ± 0.08
293	570 ± 80	< -0.98	16.5 ± 2	$> 3 \cdot 10^5$	0.20 ± 0.07

TABLEAU IV.4 – L , a et τ mesurés par expérience CL sur l'échantillon HPHT1 à 6 K et à 293 K. On en déduit la vitesse de recombinaison de surface s et la diffusivité D pour les deux températures.

À l'issue de cette étude, nous pouvons donc affirmer que dans le hBN, la diffusivité intrinsèque des excitons libres est strictement supérieure à $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ entre 300 K et 6 K. Ce résultat permet d'écarter l'hypothèse d'une diffusion par saut telle qu'observée dans les polymères semiconducteurs, qui aboutit généralement à des diffusivités très faibles dans la gamme $10^{-8} - 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (voir partie I.3.2). L'exciton libre du hBN semble présenter les propriétés de la diffusion classique des semiconducteurs, c'est-à-dire d'une diffusion liée à la propagation ondulatoire de l'exciton libre limitée par ses collisions sur les phonons et les défauts du réseau cristallin. A titre de comparaison, dans le diamant ultrapur ($< 10^{13} \text{ impuretés} \cdot \text{cm}^{-3}$), la diffusivité intrinsèque a été évaluée à $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K [96]. L'ordre de grandeur de la diffusivité à l'ambiante des excitons libres du diamant est cohérent avec les résultats de nos mesures sur hBN ($> 0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour le hBN HPHT, les concentrations en impuretés O et C ont été mesurées dans le meilleur des cas inférieures à 10^{18} cm^{-3} [109] [56]. Cela révèle sans doute que des progrès importants en termes de pureté restent à être réalisés avant de pouvoir envisager d'étudier les collisions exciton-phonon dans le hBN.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une nouvelle méthode expérimentale pour l'étude de la diffusion en cathodoluminescence a été présentée. Elle permet de mesurer la longueur de diffusion de l'exciton dans une direction cristalline donnée ainsi que la vitesse de recombinaison de surface. Le principe de l'expérience utilise le phénomène des recombinaisons de surface comme une sonde pour la diffusion de l'exciton libre, dans une géométrie d'excitation 1D en fonction de la profondeur de l'excitation.

L'étude théorique réalisée a montré que le paramètre clef sur l'intensité CL des excitons libres est la profondeur moyenne d'excitation $\langle z_e \rangle$. L'allure du profil d'excitation en profondeur importe peu, ce qui est heureux vues les difficultés théoriques que posent encore son calcul exact. Cette étude nous a permis de proposer une description analytique simple de l'évolution de l'intensité CL en fonction de $\langle z_e \rangle$, qui est exploitée dans un protocole de mesure détaillé.

Ce protocole a été appliqué à 4 échantillons de hBN fabriqués par différentes méthodes. Les longueurs de diffusion mesurées à température ambiante s'étalent de moins de 5 nm à 570 nm pour les cristaux de meilleure qualité. Une étude à basse température a permis de conclure que la diffusivité est limitée par la présence de défauts résiduels dans les cristaux sur ces 4 échantillons. La diffusivité intrinsèque des excitons libres, i.e. limitée par les collisions excitons

phonon, est strictement supérieure à $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le hBN. Des cristaux plus purs seraient sans doute nécessaires pour aller plus loin dans l'étude des phénomènes limitant la mobilité des excitons.

Du fait de la gamme de tensions d'accélération mise en œuvre, seule une limite basse à la vitesse de recombinaison de surface du hBN a pu être établie : on l'a trouvée $\geq 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui situe la surface du hBN au niveau des surfaces les plus recombinantes des semiconducteurs connus. Si l'origine de cette très forte vitesse reste à être élucidée, ce résultat permet déjà de comprendre la faible luminescence des fines couches de hBN mise en évidence expérimentalement par Schué et al. [69]. Ce résultat illustre le rôle considérable et souvent ignoré que peuvent avoir les surfaces des matériaux 2D sur leur efficacité de luminescence. Une des perspectives de ce travail serait de rechercher des techniques de passivation de la surface de hBN.

Plus généralement, les données obtenues dans ce chapitre seront essentielles pour concevoir des dispositifs efficaces à base d'excitons dans les hétérostructures 2D où elles permettront d'évaluer le transfert d'excitons d'un cristal à un autre. Dans le chapitre suivant, cette démarche est initiée avec des homostructures hBN-hBN en rotation analysées en CL. Les résultats de ce chapitre seront utilisés pour dimensionner les structures et sélectionner une profondeur d'excitation optimale afin de limiter les recombinaisons aux surfaces et de maximiser le transfert des excitons libres vers l'interface hBN-hBN.

CHAPITRE

V

EXCITONS AUTO-PIÉGÉS AUX INTERFACES hBN-hBN EN
ROTATION

Sommaire

V.1	Contexte de l'étude	72
V.2	Mise en évidence de la luminescence d'interface	73
V.2.1	Présentation des hétérostructures fabriquées	73
V.2.2	Principales caractéristiques de l'émission à 300 nm	74
V.3	Vers l'origine de la luminescence à 300 nm : quelques expériences significatives	75
V.3.1	Luminescence d'une population d'émetteurs d'énergie inhomogène?	75
V.3.2	Rôle de l'exciton dans l'émission des homostructures hBN-hBN : piégeage-dépiégeage à l'interface	76
V.3.3	Saturation de la luminescence	77
V.3.4	Efficacité quantique interne de la luminescence à 300 nm	78
V.4	Discussion – Origine de la luminescence à l'interface	79
V.4.1	Éléments théoriques sur les propriétés de la bicouche BN	80
V.4.2	L'hypothèse de l'auto-piégeage de l'exciton à l'interface hBN-hBN	81
V.5	Étude des excitons auto-piégés en TRCL	85
V.5.1	Scénarios de dynamique de déclin	85
V.5.2	Description analytique du problème	86
V.5.3	Étude expérimentale de la dynamique de déclin	87
V.5.4	Discussion - auto-piégeage de l'exciton dans le BN en hybridation sp^2	90
V.6	Conclusion	91

Ce chapitre fait suite à l'observation préliminaire d'un signal de cathodoluminescence large centré à 300 nm sur une homostructure hBN-hBN en rotation de 24° dans la thèse précédente [44] (voir partie 1.5.3). Il propose une étude approfondie des homostructures hBN-hBN en rotation, pour chercher à comprendre la physique du phénomène de luminescence qui semble provenir de l'interface entre les deux cristaux. Pour ce faire, une quinzaine de structures hBN-hBN a été réalisée au LPCNO et au LEM, avec différents angles de rotation, puis étudiée en CL et en TRCL, à température ambiante et en fonction de la température.

V.1 Contexte de l'étude

Les hétérostructures de matériaux 2D (h2D) tirent parti d'un grand nombre de degrés de liberté dans le choix des couches atomiques et la façon de les empiler, en particulier au niveau des singularités de structure que constituent leurs interfaces. Jouer sur ces degrés de liberté et sur les effets d'interface ouvre la porte à de nouveaux effets physiques et de nombreux champs d'application. La partie 1.5.2 a montré quelques exemples de contrôle des propriétés des excitons grâce aux h2D.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux interfaces entre deux cristaux de hBN désorientés. La structure de l'interface dépend principalement de l'angle de rotation entre les cristaux, qui fait apparaître des effets de type Moiré, particulièrement intenses aux petits angles. La figure V.1 montre deux réseaux hexagonaux identiques, empilés avec un angle de rotation de 3° (a) et de 12° (b), desquels émergent un réseau Moiré. Les flèches rouges indiquent la périodicité λ du motif Moiré, qui est donnée par l'angle de rotation θ :

$$\lambda(\theta) = \frac{a}{2 \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (\text{V.1})$$

Avec $a=2.5 \text{ \AA}$ le paramètre de maille dans le plan de la couche atomique BN. Aux petits angles, la période du Moiré est grande, on calcule par exemple $\lambda(1^\circ)=14 \text{ nm}$. Aux grands angles la période est fortement réduite $\lambda(24^\circ)=0.6 \text{ nm}$. A titre comparatif, la distance moyenne entre électron et trou de l'exciton de hBN massif est $\langle d_{eh} \rangle = 0.7 \text{ nm}$ [211]. Les effets de Moiré deviennent difficiles à résoudre expérimentalement et la structure de l'interface s'apparente à celle d'un quasi-cristal.

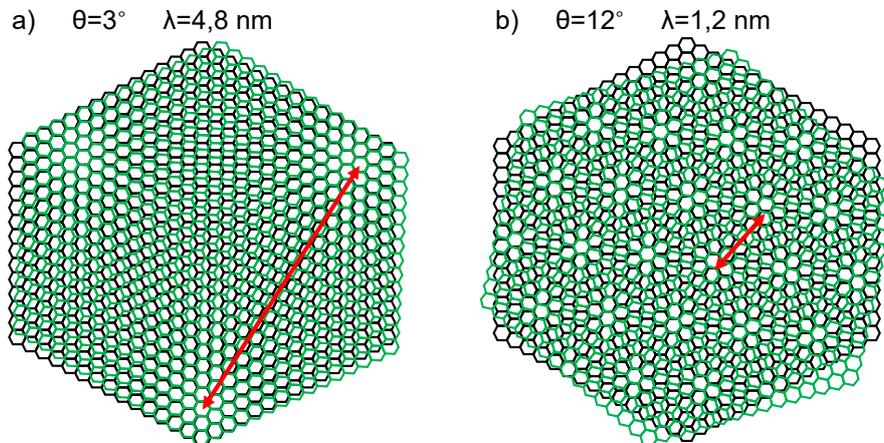


FIGURE V.1 – Empilements de deux couches atomiques de BN tournées de 3° (a) et de 12° (b) l'une par rapport à l'autre. Les flèches rouges indiquent la période λ du Moiré formé par ces empilements.

Au-delà des effets de Moiré, la bande de luminescence à 300 nm pourrait-être le résultat d'une interaction entre

les excitons et l'interface entre les deux cristaux de hBN. L'exciton pourrait être sensible à une diminution du gap au niveau de l'interface 2D et s'y piéger. C'est cette piste qui est explorée par la suite.

V.2 Mise en évidence de la luminescence d'interface

V.2.1 Présentation des hétérostructures fabriquées

Pour étudier l'émission des homostructures hBN-hBN en rotation, nous avons pris le parti de faire varier un grand nombre de paramètres dans l'élaboration des structures : l'angle bien sûr, l'épaisseur des cristaux, mais aussi la qualité des matériaux et leur type d'assemblage. Les méthodes d'assemblage des structures ont été différentes au LPCNO et au LEM. Au LEM, le cristal du dessous est obtenu par exfoliation mécanique avec la technique du scotch tape sur un substrat de silicium [6], et le cristal du dessus est déposé avec un tampon viscoélastique [188]. Au LPCNO, les deux cristaux sont déposés avec un tampon viscoélastique. Ces deux techniques sont détaillées dans la partie II.2.2.

Les échantillons sont nommés par la méthode de synthèse des cristaux dont ils sont issus (HPHT, APHT ou PDC) et par l'angle de rotation mesuré en diffraction θ_{diff} . Le tableau V.1 présente les différents échantillons, la méthode avec laquelle ils ont été assemblés et leurs dimensions.

Nom homostructure (type hBN - angle (°))	Méthode d'assemblage	Epaisseur cristal supérieur (nm)	Epaisseur cristal inférieur (nm)
HPHT-11°	LPCNO	260	730
HPHT-14°		15	290
HPHT-15°		17	990
HPHT-23°		9	220
HPHT-27°		13	990
APHT-3°	LEM	60	40
APHT-4°		67	37
APHT-10°		84	38
APHT-13°		100	60
APHT-28°		20	50
PDC-2°	LEM	27	46
PDC-13°		68	46
PDC-16°		310	125
PDC-18°		310	370
PDC-19°		44	46
PDC-26°		102	46

TABLEAU V.1 – Méthode d'assemblage et géométrie des homostructures hBN-hBN étudiées.

Lors de l'assemblage, l'orientation cristalline des fragments de hBN n'est pas contrôlée et de ce fait l'angle de rotation obtenu entre eux est aléatoire. Cet angle est mesuré a posteriori par diffraction des électrons rétrodiffusés (voir partie II.3.3). Dans cette configuration, l'angle mesuré correspond au plus petit angle que l'on puisse trouver entre les liaisons atomiques des deux cristaux de hBN. Il n'est pas sensible à l'orientation de ces liaisons (de B vers N ou

de N vers B). Cet angle peut donc correspondre à deux situations : soit une rotation d'angle θ à partir de deux feuillets empilés de manière antisymétrique (ex : AA' ou AB'), soit une rotation d'angle θ entre deux feuillets empilés de manière symétrique (ex : AB ou AC, voir figure 1.2).

V.2.2 Principales caractéristiques de l'émission à 300 nm

L'ensemble des échantillons hBN-hBN a d'abord été analysé en CL en continue avec une tension d'accélération adaptée à l'épaisseur de chaque échantillon. La première observation est que la luminescence à 300 nm apparaît principalement aux grands angles. Pour les faibles désorientations, sur les structures PDC-2°, APHT-3° et APHT-4°, on n'observe pas de signal discernable de la luminescence des défauts natifs du hBN sur la gamme 250-400 nm. Une étude récente a confirmé ce résultat [222]. Nous retiendrons donc que la luminescence à 300 nm devient vraiment significative pour les angles supérieurs à 5°.

Les spectres réalisés sur des homostructures hBN-hBN (en violet) et au niveau d'un cristal hBN seul pour référence (en noir) sont présentés sur la figure V.2. L'émission lumineuse autour de 300 nm est modulée par des interférences de type Fabry-Pérot, dont nous avons pu voir que la périodicité était cohérente avec la géométrie de l'échantillon. A ces modulations près, on observe un signal comparable : très large, intense et centré vers 300 nm.

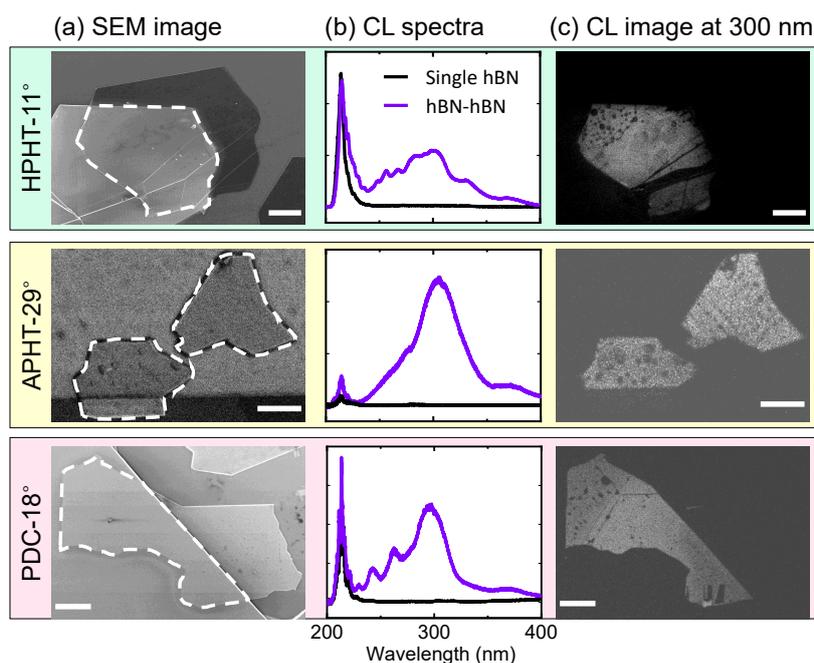


FIGURE V.2 – (a) Images MEB des homostructures en rotation, détournées par un trait pointillé; (b) spectres CL réalisés sur le cristal du dessous seul (en noir) et au niveau de l'homostructure (en violet); (c) images CL filtrées à 300 ± 7.5 nm à 300 K, sur les échantillons HPHT-11° (5 kV, 27 pA), APHT-28° (3 kV, 280 pA) et PDC-18° (5 kV, 340 pA). Barres d'échelle de 10 μ m.

La répartition spatiale de la luminescence est présentée sur la figure V.2 avec des images du signal CL filtré à 300nm. Elles révèlent que cette émission n'est détectable qu'à la condition d'avoir deux cristaux de hBN en contact. Ces images montrent clairement que la luminescence à 300 nm est associée à la présence d'une interface entre les deux cristaux de hBN désorientés. L'émission est globalement homogène à l'exception de quelques lignes et tâches sombres.

Ces zones obscures ont pu être corrélées à des défauts topographiques observés en AFM, révélant que les deux cristaux n'y sont pas bien en contact (fissures, bulles de gaz coincées entre les feuillets, défauts de planéité, ...). Plus généralement du point de vue de la technologie de fabrication des h2D, les images de cathodoluminescence à 300 nm se révèlent être un indicateur particulièrement sensible de la qualité de l'interface entre deux cristaux de hBN.

En résumé, la bande à 300 nm apparaît quelle que soit la qualité du cristal de hBN, qui varie beaucoup selon le procédé de synthèse du hBN comme nous l'avons vu au chapitre 3. Le phénomène d'émission est donc extrêmement robuste, il apparaît inconditionnellement dès que l'angle de rotation est supérieur à 5°. Nous souhaitons maintenant comprendre son origine.

V.3 Vers l'origine de la luminescence à 300 nm : quelques expériences significatives

V.3.1 Luminescence d'une population d'émetteurs d'énergie inhomogène ?

Vue la largeur très importante de l'émission à 300 nm, qui s'étend entre 250 et 400 nm (soit près de 2 eV), la question se pose de savoir si elle est issue d'une population d'émetteurs d'énergies différentes, ou bien si le signal est intrinsèquement large. Pour le vérifier, nous avons analysé le déclin de cette luminescence après l'arrêt de l'excitation en TRCL.

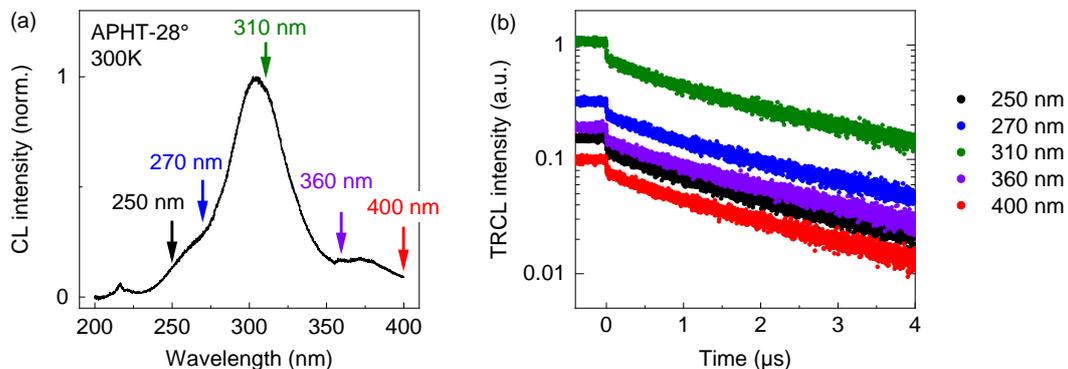


FIGURE V.3 – (a) Spectre CL (3 kV, 280 pA) mesuré sur l'homostructure APHT-28° à 300 K. (b) Déclins de la luminescence filtrés à différentes longueurs d'onde et enregistrés en TRCL après l'arrêt de l'excitation à $t=0$.

La figure V.3 (a) montre le spectre de l'échantillon APHT-28°, dominé par la luminescence qui nous intéresse, ici avec un contraste d'interférences peu marqué. La figure V.3 (b) fait apparaître les déclin TRCL de la luminescence filtrée à différentes longueurs d'onde (± 7.5 nm). On observe que la dynamique du déclin est parfaitement identique pour l'ensemble des longueurs d'onde sondées. Ce résultat suggère un mécanisme unique de recombinaison pour cette bande pourtant particulièrement large. L'éventualité d'une luminescence issue d'une population d'émetteurs inhomogènes est écartée. La forte largeur spectrale de la bande à 300 nm apparaît donc comme une caractéristique intrinsèque du processus de luminescence des homostructures hBN-hBN en rotation.

V.3.2 Rôle de l'exciton dans l'émission des homostructures hBN-hBN : piégeage-dépiégeage à l'interface

L'étude de la dynamique de luminescence permet de mettre en évidence le rôle central joué par les excitons libres dans les processus conduisant à la luminescence à 300 nm. La figure V.4 compare la dynamique du déclin de la luminescence de l'exciton libre sur l'homostructure HPHT-11° et celle obtenue au niveau du cristal hBN inférieur. On observe un changement radical.

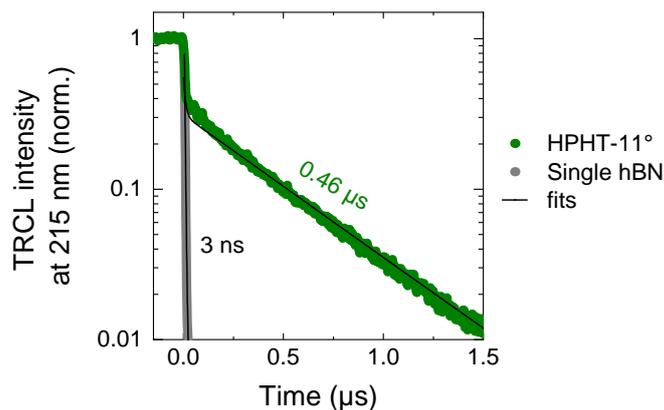


FIGURE V.4 – Déclin de la luminescence de l'exciton libre, filtrée à 215 ± 7.5 nm, sur le hBN du dessous seul (en gris) et sur l'homostructure HPHT-11° (en vert), après arrêt de l'excitation TRCL à $t=0$ (5 kV, 27 pA, diamètre de défocalisation de $10 \mu\text{m}$). Des fonctions bi-exponentielles décroissantes y sont ajustées.

Pour le cristal seul, on observe un déclin dominé par une composante courte de 3 ns, typique de la durée de vie de l'exciton libre des cristaux hBN massifs étudiés au chapitre 3. Le déclin est donc caractéristique de l'exciton libre de cristaux de hBN.

En présence de l'interface, la composante courte est similaire, mais très vite apparaît une composante longue de $0.46 \mu\text{s}$ dont le poids est très significatif (30% sur l'échantillon HPHT-11°). Ce temps long est bien supérieur au temps de vie radiatif de l'exciton libre mesuré à 27 ns dans le chapitre 3. Il révèle qu'une génération d'excitons libres apparaît après l'arrêt de l'excitation en présence de l'interface hBN-hBN. Cette génération d'excitons peut donc être attribuée au dépiégeage d'excitons de l'interface. Elle implique leur piégeage préalable, avec une possible accumulation d'excitons à l'interface. La composante longue des déclins est donc gouvernée par la dynamique des excitons piégés à l'interface.

Les déclins TRCL de la luminescence de l'exciton libre révèlent donc un couplage par piégeage-dépiégeage entre la population d'excitons libres dans le volume et une population d'excitons piégés à l'interface.

La figure V.5 compare le déclin des excitons libres du hBN se recombinant dans le volume du cristal hBN à 215 nm et celui de la bande large à 300 nm enregistrés en TRCL sur les échantillons HPHT-11° et HPHT-27°. Sans rentrer dans l'analyse quantitative des temps caractéristiques (présentée plus tard), on constate que le temps caractéristique du déclin de la bande large à 300 nm est quasiment égal au temps caractéristique de la composante longue de la bande de l'exciton libre. La bande large à 300 nm est donc alimentée par les excitons libres qui se piègent à l'interface. Le mécanisme de la luminescence de l'interface reste à préciser à ce stade, mais la luminescence à 300 nm peut être attribuée à la recombinaison radiative d'excitons piégés à l'interface.

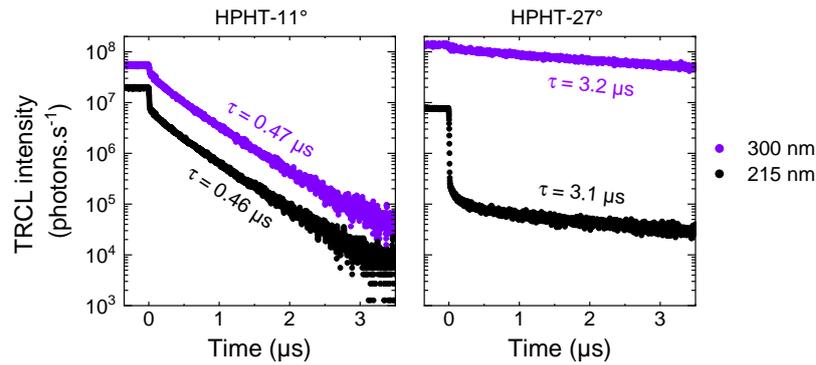


FIGURE V.5 – Déclins de la luminescence de l’exciton libre (tracé en noir), filtrée à 215 ± 7.5 nm, et de la bande large à 300 nm (tracé en violet), filtrée à 300 ± 7.5 nm, après l’interruption du régime permanent à $t=0$, sur les structures HPHT-11° et HPHT-27° (5 kV, 27 pA, diamètre de défocalisation de $10 \mu\text{m}$). Les intensités avant interruption sont renormalisées à l’intensité intégrée enregistrée par ailleurs en CL continue.

V.3.3 Saturation de la luminescence

La luminescence des homostructures est analysée ici en fonction de la densité surfacique de l’excitation. Les données à faible densité de puissance ont été enregistrées à 5 kV avec un courant constant de 27 pA (le minimum accessible) et différents diamètres de faisceau allant de 1.6 à $26 \mu\text{m}$. Les fortes densités de puissance ont été obtenues avec un diamètre fixe de $1.6 \mu\text{m}$ et des courants d’excitation variant de 27 à 5 600 pA. Cette double approche a permis de faire varier la densité de puissance sur 5 ordres de grandeur.

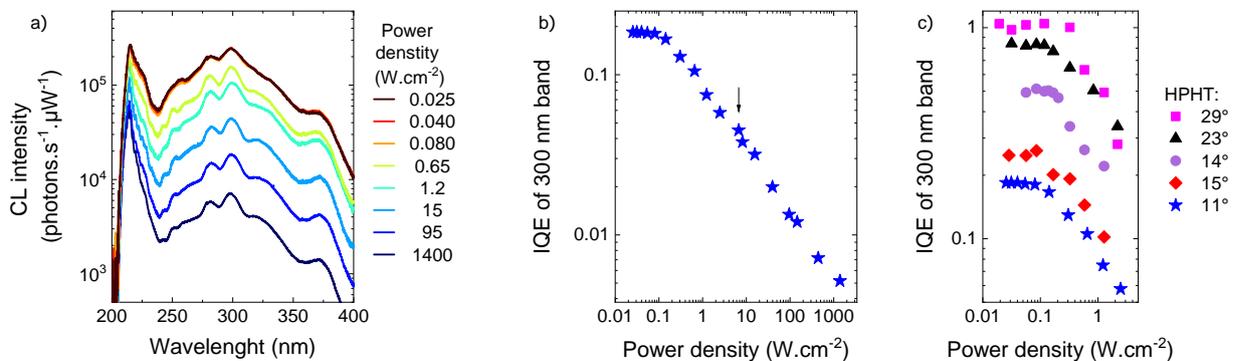


FIGURE V.6 – (a) Spectres CL normalisés par la puissance de l’excitation pour différentes densités d’excitation (5kV, 300K) mesurés sur l’échantillon HPHT-11° (b) IQE de la bande large à 300 nm, mesurée sur les spectres en (a), en fonction de la densité d’excitation. La flèche noire indique le point de transition entre les deux méthodes permettant de faire varier la densité de l’excitation, comme indiqué dans le texte. (c) IQE de la bande large à 300 nm en fonction de la densité d’excitation pour les 5 échantillons HPHT.

La figure V.6 (a) montre les spectres normalisés par la puissance de l’excitation pour différentes densités d’excitation réalisés sur l’échantillon HPHT-11°. On observe que les intensités de la bande de l’exciton libre à 215 nm et de la bande large à 300 nm sont stables à basse densité d’excitation, mais chutent au-delà de 0.1 W.cm^{-2} . La figure V.6 (b) montre que l’ IQE de la bande large à 300 nm (méthode de mesure détaillée dans la partie II.4.3) diminue d’un facteur 30 entre 0.1 et 1400 W.cm^{-2} . Cette chute de l’ IQE révèle une non linéarité de l’excitation de cette bande de luminescence qui apparaît à des densités de puissance d’excitation relativement faibles. La figure V.6 (c) montre que cette non linéarité

apparaît systématiquement au-delà de $10^{-1} \text{ W.cm}^{-2}$ sur les échantillons HPHT avec peu d'influence de l'angle.

V.3.4 Efficacité quantique interne de la luminescence à 300 nm

Les *IQE* de la bande large à 300 nm et de la bande de l'exciton libre du hBN ont été mesurées sur chaque échantillon à basse puissance d'excitation et en défocalisant le faisceau d'électrons pour rester dans le régime linéaire de l'excitation. Les mesures sont présentées dans le tableau V.2. Sur les échantillons faiblement désorientés APHT-3°, APHT-4° et PDC-2°, la luminescence entre 250 et 400 nm est essentiellement due à des défauts natifs, et on ne peut pas extraire d'*IQE* pour la bande large à 300 nm.

Échantillon	Conditions d'excitation	<i>IQE</i> bande à 300 nm (%)	<i>IQE</i> exciton libre à 215 nm (%)	Longueur de diffusion (nm)	Calcul de l'efficacité du transfert des excitons à l'interface
HPHT-11°	5 kV; 27 pA	32 ± 16	21 ± 10	250-570	60-80
HPHT-14°		51 ± 25	16 ± 8		
HPHT-15°		26 ± 13	28 ± 14		
HPHT-23°		82 ± 41	10 ± 5		
HPHT-27°		93 ± 46	22 ± 11		
APHT-3°	3 kV; 280 pA	-	0.27 ± 0.13	90	<30
APHT-4°		-	0.30 ± 0.15		
APHT-10°		1.2 ± 0.6	1.1 ± 0.5		
APHT-13°		1.9 ± 0.9	1.1 ± 0.5		
APHT-28°		1.7 ± 0.8	1.4 ± 0.7		
PDC-2°	3 kV; 280 pA	-	0.015 ± 0.07	<10	<4
PDC-13°		0.28 ± 0.14	0.037 ± 0.018		
PDC-19°		0.13 ± 0.06	0.026 ± 0.013		
PDC-26°		0.51 ± 0.25	0.032 ± 0.016		
PDC-16°	5 kV; 340 pA	0.21 ± 0.10	0.059 ± 0.029	<10	<4
PDC-18°		0.16 ± 0.08	0.076 ± 0.038		

TABLEAU V.2 – Conditions d'excitation, *IQE* de la bande large à 300 nm et de la bande de l'exciton libre du hBN à 215 nm, longueur de diffusion de l'exciton (chapitre 4), et calcul de l'efficacité du transfert des excitons à l'interface (détails dans le texte).

On observe que l'*IQE* de la bande de l'exciton libre est relativement constante par rapport à l'angle, ce qui signifie que les interfaces ont le même effet sur la population d'excitons libres quel que soit l'angle de rotation. On en déduit que la capture des excitons à l'interface observée aux grands angles se produit également aux petits angles, l'interface jouant alors le rôle d'une surface non radiative pour les excitons.

L'*IQE* de la bande à 300 nm est d'autant plus forte que l'angle de rotation est élevé. Cette tendance a été constatée récemment par une autre équipe [222]. Notre étude quantitative révèle que la bande large à 300 nm a une efficacité quantique interne de $92 \pm 46\%$ sur l'échantillon HPHT-27°. Le mécanisme qui rend les interfaces brillantes est d'autant plus efficace que l'angle de rotation est grand, et son rendement atteint quasiment l'unité vers 30°.

L'effet le plus marquant dans cette étude est que l'*IQE* de la bande à 300 nm dépend surtout de la méthode de synthèse des échantillons. Il est de l'ordre de 0.3% sur les échantillons PDC, de 2% sur les échantillons APHT, et de 50% sur les échantillons HPHT. Les résultats du chapitre 4 montrent que la longueur de diffusion de l'exciton libre (L) est décroissante dans les cristaux HPHT (250-570 nm), APHT (90 nm) et PDC (<10 nm). Nos résultats sont cohérents avec les chapitres précédents : plus la longueur de diffusion est élevée, plus le nombre d'excitons libres qui pourront être piégés à l'interface sera élevé. L'analyse des différentes hétérostructures met donc en évidence une corrélation claire entre la longueur de diffusion des excitons libres dans le hBN et l'efficacité de luminescence de la bande large à 300 nm.

Dans le cas d'un cristal du dessus très fin (≈ 10 nm) et d'un cristal du dessous très épais (de l'ordre de $1 \mu\text{m}$), le problème du transfert des excitons depuis le cristal du dessous vers l'interface hBN-hBN est similaire à celui du transfert vers la surface libre non radiative du hBN massif examiné dans le chapitre 4. Dans cette géométrie et avec une tension d'accélération de 5 kV, 99% des excitons sont générés dans le cristal hBN du dessous à une distance moyenne de 160 nm de l'interface (calculs Monte-Carlo, voir partie IV.2.2). En considérant que l'interface a une vitesse de recombinaison de surface infinie, l'efficacité du transfert des excitons vers l'interface est directement donnée par la longueur de diffusion de l'exciton (formule IV.12 pour un cristal semi-infini), on l'évalue entre 60-80% pour du hBN HPHT, à 30% pour du hBN APHT, et à moins de 4% pour du hBN PDC.

Comme indiqué dans le tableau V.1, les échantillons HPHT présentent une géométrie proche du milieu semi-infini avec leur cristal inférieur épais devant L et une qualité qui favorisent le transfert des excitons vers l'interface radiative. Les échantillons APHT et PDC en revanche présentent des géométries dans lesquelles les pertes liées à la surface non radiative du hBN du dessous peuvent être conséquentes. Cela explique pourquoi, sur ces échantillons, l'efficacité du transfert est en réalité inférieure au calcul simple du cristal semi-infini.

L'efficacité de collecte calculée à près de 100 % pour les échantillons HPHT indique qu'ils sont de qualité suffisante pour que la diffusion ne limite pas la collecte des excitons libres du volume à l'interface. Il reste remarquable que ces efficacités de collecte correspondent à l'ordre de grandeur que nous avons mesuré pour l'efficacité quantique interne (*IQE*) de la bande à 300 nm. Ce résultat implique que le rendement quantique des excitons d'interface (proportion des excitons d'interface qui se recombinent avec émission d'un photon dans la bande large à 300 nm est proche de 1 à température ambiante et dans ces échantillons.

V.4 Discussion – Origine de la luminescence à l'interface

En résumé de ces premières expériences, les excitons se piègent et se dépiègent de l'interface à température ambiante. La recombinaison radiative des excitons piégés à l'interface est responsable de la luminescence large des hétérostructures hBN-hBN en rotation. Cependant la nature du processus radiatif est encore inconnue, elle sera discutée ici.

Nous allons nous appuyer sur des résultats de l'équipe de théoriciens (S. Latil, H. Amara, et L. Sponza) que j'ai suivie, et en particulier de leur récent papier [223] sur les bicouches de BN en rotation. Ces résultats fournissent des éléments de contexte intéressants pour interpréter nos expériences.

V.4.1 Éléments théoriques sur les propriétés de la bicouche BN

Les calculs numériques de structure électronique avec des méthodes ab initio sont tellement lourds que seuls les angles discrets qui donnent lieu à une courte périodicité dans le plan peuvent être examinés. Les calculs réalisés ne couvrent donc pas tous les cas d'angles variant en continu lors de l'assemblage d'une hétérostructure mais ils donnent la tendance sur l'évolution des propriétés en fonction de l'angle.

Pour chaque angle, seuls 5 types d'empilement respectent la symétrie de rotation de 120° au niveau de points de hautes symétries [223]. La présence de ces points de symétrie permet d'alléger les coûts des calculs. De plus ces points sont le lieu de liaisons π spécifiques. Les 5 empilements sont donc désignés par la nature des liaisons π qu'ils présentent : BB (ne présente que des liaisons π^{B-B}), BN, NN, BBNN (présente des liaisons π^{B-B} et des liaisons π^{N-N}), BNNB (présente des liaisons π^{B-N} et des liaisons π^{N-B}) [223]. L'analyse des 5 différents empilements permet donc de sonder l'effet de la présence de telle ou telle liaison π sur les propriétés électroniques de la bicouche.

Stabilité des empilements

Aux rotations proches de 0° , les différents empilements présentent de grands écarts de stabilité énergétique. Ceci est à l'origine de la restructuration des interfaces observée aux petits angles [224] [225]. Cette restructuration favorise les empilements les plus stables et fait apparaître des défauts topologiques [224]. Dans le cas des grands angles ($>10^\circ$), les résultats des calculs montrent que la stabilité des 5 empilements est comparable, et qu'elle ne dépend pas significativement de l'angle [223].

Ces résultats théoriques sur la stabilité de la bicouche BN sont bien illustrés expérimentalement dans les travaux de Yao et. al. qui ont réalisé des expériences au cours desquelles un cristal de hBN est tourné par rapport à un second cristal de hBN grâce aux forces exercées par une pointe AFM. Il est observé que le déplacement du cristal est possible pour les angles de rotation différents de 0 et 60° . En revanche, lorsque la rotation est de 0 ou de 60° , les feuillets sont bloqués par la reconstruction de l'interface et ne peuvent plus être mis en rotation par la pointe AFM [226].

Nous retiendrons de cette discussion que la reconstruction de l'interface des cristaux de hBN twistés peut être écartée du mécanisme de luminescence que nous observons aux grands angles.

Propriétés électroniques de l'interface

La Figure V.7 présente l'énergie du gap indirect calculée en DFT pour les particules libres en fonction de l'angle de rotation et du type d'empilement. Le gap électronique de la bicouche non twistée (0°) est calculé à 4.4 eV pour l'empilement AA' [223] et est tracé comme référence du gap sans rotation. Le gap électronique est systématiquement indirect pour la bicouche twistée, et sa valeur dépend principalement de l'angle de rotation [223]. Il varie de 4.1 à 4.3 eV entre 7° et 22° , soit une diminution de 300 à 100 meV par rapport au gap de la structure non tournée. L'influence de l'empilement pour sa part est mineure. Pour nos expériences, cela signifie que l'angle de rotation mesuré en diffraction suffit à caractériser le gap électronique à l'interface au premier ordre. Ces résultats expliquent pourquoi nous n'avons pas observé d'effets liés à l'empilement aléatoire des structures fabriquées.

Ces calculs donnent un premier ordre de grandeur du potentiel de piégeage de l'exciton libre à l'interface entre deux cristaux de hBN twistés. Cependant ils ne s'adressent pas directement à nos structures puisqu'ils sont appliqués à des bicouches twistées et non des interfaces entre deux cristaux épais de hBN, et parce qu'ils sont réalisés pour les électrons et trous libres et ne prennent pas en compte les effets de l'interaction coulombienne. Récemment, des

premiers calculs ab initio sur les excitons dans la bicouche de BN twistée de 21.79° ont été publiés avec la méthode GW BSE. Ils montrent une différence de gap excitonique de 200 meV entre une bicouche en rotation de 21.79° et une bicouche non tournée [227].

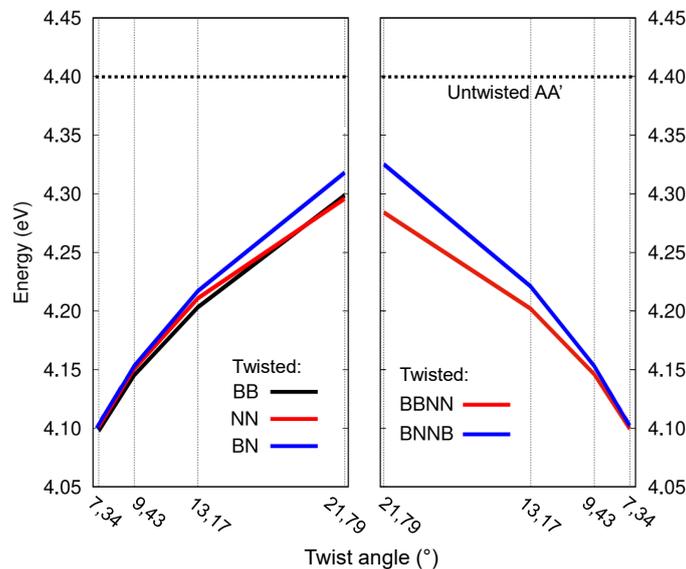


FIGURE V.7 – Gap indirect des 5 principaux empilements pour différents angles de rotation, et gap indirect de la structure non twistée en empilement AA' (pointillés), issu de [223].

En conclusion, il paraît raisonnable de considérer que la profondeur du potentiel d'interface est de l'ordre de 100 meV pour les excitons libres du hBN massif.

V.4.2 L'hypothèse de l'auto-piégeage de l'exciton à l'interface hBN-hBN

Ces calculs indiquent que le potentiel de piégeage des excitons à l'interface est faible (≈ 100 meV). En tout cas très faible devant le décalage en énergie de l'émission à 300 nm (4.1 eV), observé à 2 eV en dessous des recombinaisons au gap du hBN vers 6 eV. Contrairement à ce que suggère une étude récente [222], les propriétés de l'émission à 300 nm ne sauraient être expliquées par la profondeur du piégeage des excitons à l'interface. Le puzzle est incomplet, il manque un ingrédient pour comprendre la luminescence de l'interface.

Cette discussion suggère qu'un autre phénomène entre en jeu lors de la recombinaison radiative des excitons piégés à l'interface. Au cours de ce phénomène, une quantité significative de l'énergie de l'exciton (entre 1 et 3 eV) est dissipée sous une forme non radiative. Pour expliquer cette dissipation d'énergie, nous émettons l'hypothèse d'un auto-piégeage des excitons à l'interface. Par la suite nous chercherons à évaluer la cohérence de cette hypothèse par différentes expériences. Avant cela, nous introduisons quelques notions de base sur les excitons autopiégés.

Éléments théoriques

Le phénomène d'auto-piégeage (self-trapping en anglais, abrégé ST par la suite) d'un électron, d'un trou ou d'un exciton a été prédit théoriquement dans les années 30 [228] [229], et mis en évidence expérimentalement dans les cristaux d'halogénures alcalins dès les années 60 [230] [231] [232] [233] [234]. L'auto-piégeage résulte d'une déformation locale du réseau cristallin autour d'une particule chargée ou d'un dipôle. La particule (ou le dipôle) induit elle-même la déformation du réseau sur laquelle elle se piège, c'est pourquoi on parle d'état auto-piéagé. Cet état peut être vu comme

une sorte de polariton (la charge associée au nuage de déformation qu'elle induit autour d'elle). Lorsque le couplage avec le mode de déformation est suffisamment fort, l'état auto-piégré est plus stable d'un point de vue énergétique que l'état de Bloch de la particule libre dans le réseau non déformé [228].

La figure V.8 (a) illustre la différence entre le piégeage simple de l'exciton dans le puits de potentiel formé par l'interface et l'auto-piégeage de cet exciton à l'interface. Le diagramme de configuration tel que celui représenté sur la figure V.8 (b), schématise l'énergie de l'exciton en fonction de la déformation du réseau autour de lui, représentée par la coordonnée de configuration. On observe sur ce schéma une barrière d'énergie à l'auto-piégeage, notée E_{FST} . La possibilité d'une barrière d'énergie à franchir pour l'auto-piégeage a été prédite par Landau [228] et Toyozawa [202] pour les électrons et par Rashba [235] [236] et Sumi et Toyozawa [237] pour les excitons. Cela a été mis en évidence expérimentalement pour les excitons auto-piéchés dans les années 60-70 sur les halogénures alcalins [238] [239] [240]. La barrière ne disparaît que dans le cas de l'auto-piégeage d'un exciton piégé au préalable sur un site OD [236] [241].

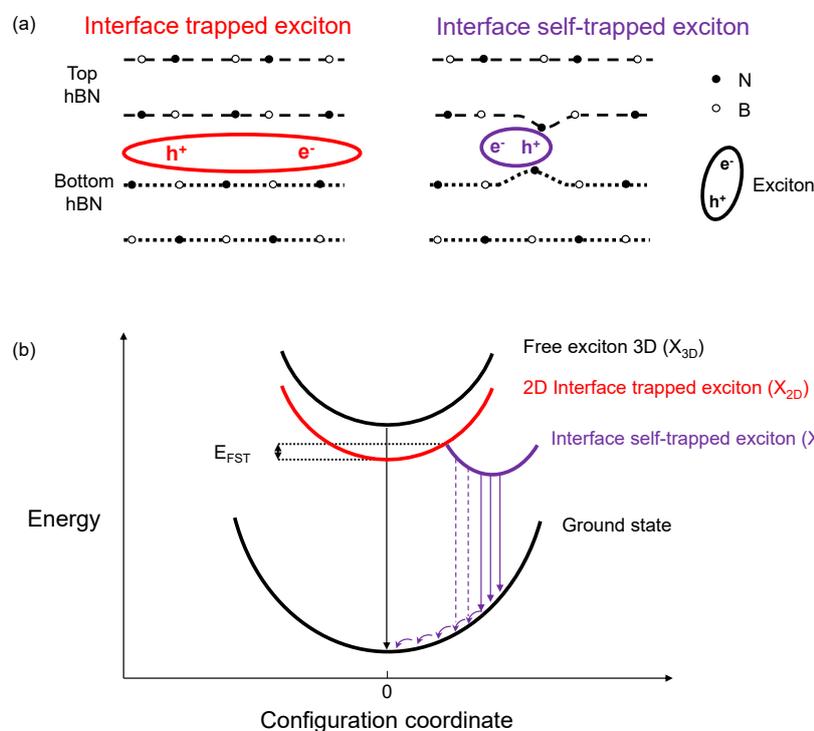


FIGURE V.8 – (a) Schéma d'un exciton piégé à l'interface, en rouge, et d'un exciton auto-piéché à l'interface, en violet, avec une déformation du réseau auto-induite par la présence de l'exciton. (b) Diagramme de coordonnées de configuration de l'exciton auto-piéché. L'énergie barrière à la formation des excitons auto-piéchés est indiquée (E_{FST}). Les longues flèches droites représentent les photons issus des recombinaisons radiatives des excitons libres (en noir), des excitons auto-piéchés à leur minimum d'énergie (en violet, traits pleins) et des excitons auto-piéchés non thermalisés, i.e. « chauds » (en violet, pointillés). Les petites flèches représentent les phonons nécessaires au retour à l'état fondamental.

La présence d'une barrière implique une coexistence des excitons simplement piégés à l'interface 2D (X_{2D}) et des excitons qui sont auto-piéchés à l'interface (X_{ST}). En ajoutant les excitons libres du hBN massif 3D (X_{3D}), on décompte donc trois populations d'excitons couplées lors des expériences CL. A noter que la barrière d'énergie pour l'auto-piégeage est forcément faible puisque la luminescence des excitons auto-piéchés a été observée jusqu'à 5K [44]. Elle peut tout de même limiter la formation d'excitons auto-piéchés à basse température, et donc l'intensité de leur luminescence.

On comprend aussi à l'aide de la figure V.8 (b), qu'une série de phonons est émise lors de la recombinaison radiative d'un exciton auto-piégré afin que le réseau d'atomes retrouve sa forme la plus stable. De ce fait, l'énergie du photon émis est fortement réduite par rapport au potentiel de l'état auto-piégré, ce qui explique le fort décalage (≈ 2 eV) entre l'énergie du gap et celle de l'émission d'interface. Par ailleurs, la courbure de l'état fondamental aux hautes déformations est telle que la recombinaison des excitons auto-piégés aboutit intrinsèquement à une émission très large. Cela est illustré sur la figure V.8 (b) avec les trois flèches mauves représentant des photons de différentes énergies issus de la recombinaison d'excitons auto-piégés en bord de bande.

Exemples de luminescence d'excitons auto-piégés dans les pérovskites

L'autopiégeage est un phénomène courant dans les pérovskites étudiés actuellement pour le photovoltaïque. La figure V.9 (a) montre un spectre d'émission d'un Pérovskite PEA_2PbI_4 non dopé (en vert) et dopé avec 0.36% de Sn (en bleu). Une bande d'émission très large apparaît sur l'échantillon dopé, entre 550 et 900 nm (largeur de 1 eV), centrée vers 700 nm (soit 0.6 eV sous le gap optique). Cette luminescence est attribuée aux excitons auto-piégés sur les sites Sn. La figure V.9 (b), montre un spectre mesuré sur du PEA_2PbBr_4 dopé avec 6.7% de Cd, l'émission notée STEs est attribuée aux excitons auto-piégés sur les sites Cd. L'émission des excitons auto-piégés coexiste avec celle des excitons libres. Ces deux situations sont comparées à la luminescence de l'homostucture HPHT-27° montrée en figure V.9 (c), qui présente la luminescence de l'exciton libre, vers 215 nm et la bande de luminescence large qui s'étend entre 250 et 400 nm. Nous pouvons observer que la largeur et le décalage en énergie de l'émission d'interface des homostuctures hBN-hBN est bien caractéristique de l'émission d'excitons auto-piégés.

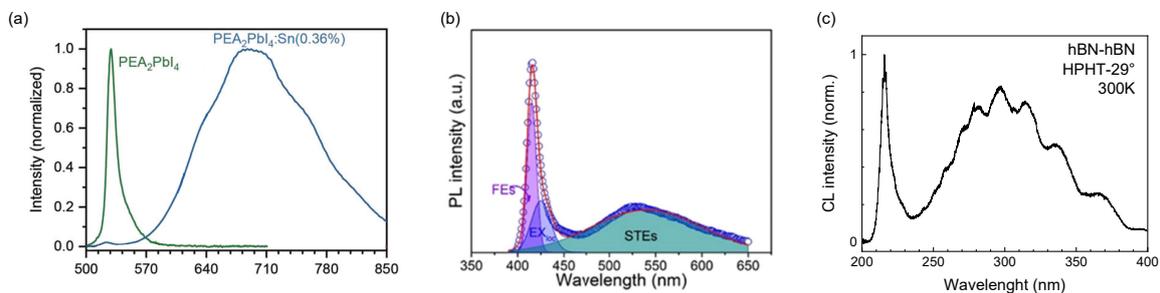


FIGURE V.9 – (a) Émission PL microscopique d'un cristal PEA_2PbI_4 sans (en vert) et avec dopage Sn (en bleu, 0.36%). Issu de [242]. (b) Émission PL d'un échantillon PEA_2PbBr_4 dopé avec 6.7% Cd, Extrait de [243]. (c) spectre CL réalisé sur l'échantillon HPHT-27° (5 kV, 27 pA).

La non linéarité de l'émission des excitons auto-piégés vis-à-vis de l'excitation est attendue et observée [244] [245] [246] notamment dans les pérovskites [247] [248] [249] [250]. Du fait du couplage des différentes populations d'excitons, cette non linéarité peut s'expliquer par des effets EEA entre les excitons auto-piégés, mais également entre les excitons libres, voire dans le cas des échantillons hBN-hBN, entre les excitons piégés à l'interface X_{2D} . De plus, de nouveaux canaux non radiatifs peuvent apparaître pour les excitons auto-piégés sous haute densité d'excitation [251] [252]. Enfin, une saturation du taux de formation des excitons auto-piégés est parfois observée [253] [254], liée par exemple à la densité finie de phonons disponibles. Elle pourrait également apparaître dans le cas d'une interaction mécanique à longue portée des déformations liées à l'auto-piégeage. La non linéarité de l'excitation observée dans la partie V.3.3 sur nos échantillons hBN-hBN est donc en cohérence avec l'hypothèse de l'émission d'excitons auto-piégés, mais davantage de données expérimentales et/ou théoriques sont clairement nécessaires pour comprendre son origine.

Premières expériences dans le sens de l'exciton autopiégé

Dans cette partie, nous allons voir que l'évolution de la bande à 300 nm avec la température correspond au comportement attendu pour la recombinaison radiative d'excitons auto-piégés. La figure V.10 (a-b) montre les spectres acquis sur l'échantillon HPHT-11° à différentes températures. Ils ont été mesurés à très faible puissance (5 kV, 27 pA, défocalisation de 60 μm) afin d'éviter la saturation. La saturation n'ayant pas pu être évitée en dessous de 100 K, même à cette très faible densité de puissance ($\approx 0.005 \text{ W.cm}^{-2}$), nous nous sommes limités à la gamme 100-300 K.

Les excitons auto-piégés non thermalisés (chauds) sont favorisés à haute température, et leur recombinaison, qui est schématisée sur la figure V.8 (b), intervient à une énergie légèrement plus élevée que lorsqu'ils sont thermalisés à leur minimum d'énergie. On attend donc théoriquement une légère augmentation de l'énergie des excitons auto-piégés lorsque l'on augmente la température [255] [256].

Entre 200 et 300 K, on observe une poussée de la luminescence des excitons X_{ST} aux plus hautes énergies sur la gamme 250-300 nm, qui est bien cohérente avec une contribution des excitons auto-piégés non thermalisés qui augmente à haute température (hot X_{ST} sur la figure V.10). Elle conduit à élargissement de l'émission vers les hautes énergies, caractérisé par l'augmentation de la déviation standard de l'énergie d'émission (fig. V.10 (c)) et par le décalage de l'énergie moyenne de l'émission X_{ST} (figure V.10 (d)).

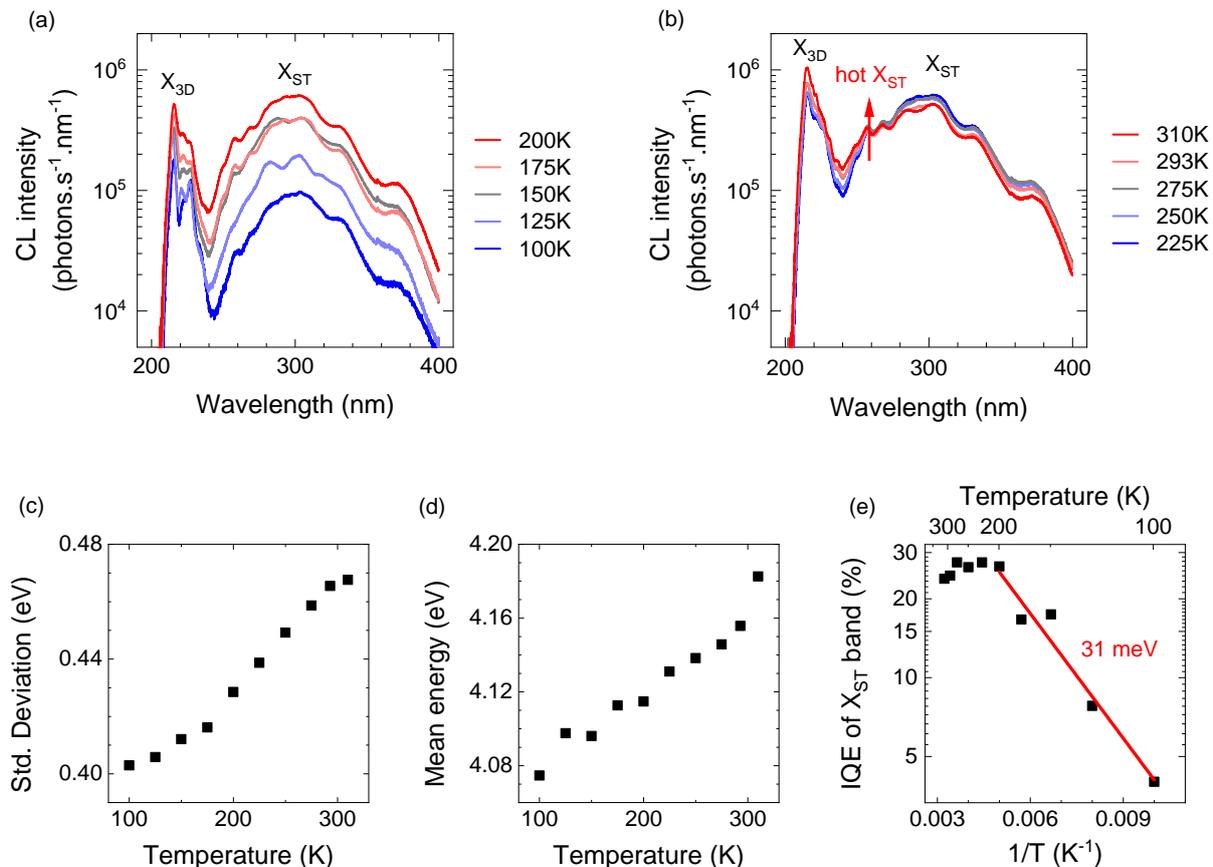


FIGURE V.10 – (a-b) Spectres enregistrés sur l'échantillon HPHT-11° entre 100 et 310 K. (c) Déviation standard de l'énergie d'émission, (d) énergie moyenne de l'émission et (e) *IQE* de la bande X_{ST} de l'exciton auto-piégé en fonction de la température. Un tracé d'Arrhenius apparaît en rouge, dont est extraite une énergie d'activation.

Sur la figure V.10 (e), on observe que l'*IQE* de la bande de l'exciton auto-piégré chute en dessous de 200 K, et n'est plus que de quelques % à 100 K. L'activation de l'émission des X_{ST} avec la température est cohérente avec une barrière d'énergie pour l'auto-piégeage (voir partie V.4.2). Nous l'évaluons avec un ajustement sur un tracé d'Arrhenius. On trouve une valeur de E_{FST} de 31 meV. Cette valeur est sans doute surestimée à cause de la saturation qui n'est probablement pas complètement évitée vers 100 K et entachée d'une forte incertitude vue la faible gamme de température sondée. On retient que l'activation de l'autopiégeage nécessite une énergie de l'ordre de 10 meV sur cet échantillon. C'est l'ordre de grandeur que l'on retrouve dans la littérature des excitons auto-piévés [255] [257] [238] [240] [258].

En conclusion, les différents effets mis en évidence avec ces premières expériences en température sont tous en accord avec une émission issue de la recombinaison d'excitons auto-piévés. L'origine de la luminescence à 300 nm des homostructures hBN-hBN est donc comprise. Elle est liée à la recombinaison d'excitons auto-piévés à l'interface entre les deux cristaux. De plus, une barrière d'énergie à la formation des excitons auto-piévés de l'ordre de 10 meV a été mise en évidence.

V.5 Étude des excitons auto-piévés en TRCL

Dans cette partie, nous cherchons à comprendre la dynamique de recombinaison des différentes populations d'excitons dans les homostructures hBN-hBN (X_{3D} , X_{2D} et X_{ST}), compte tenu des interactions qui les lient. Cela nous amènera à une analyse quantitative des expériences TRCL en fonction de la température éclairant le sens physique des temps de déclin observés.

V.5.1 Scénarios de dynamique de déclin

Il est un fait expérimental passé inaperçu jusqu'ici : les excitons piégés à l'interface X_{2D} n'ont pas été détectés en CL. D'une intensité de luminescence nulle on peut déduire deux scénarios possibles :

- Soit la population $N_{X_{2D}}$ est nulle ;
- Soit les excitons X_{2D} sont noirs, c'est-à-dire de durée de vie radiative infinie.

Dans le premier cas, l'accumulation des excitons à l'interface se fait nécessairement dans l'état auto-piégré, ce qui nécessite que leur auto-piégeage soit instantané. Cela paraît contradictoire avec la présence de la barrière à l'autopiégeage que nous avons mis en évidence précédemment. Nous avons pour cela écarté le scénario 1. La suite des analyses se fera donc en considérant le scénario 2 qui est représenté sur la figure V.11. L'accumulation des excitons se produit pour les excitons simplement piégés à l'interface X_{2D} . Dans ce scénario, les excitons X_{2D} ont une probabilité de recombinaison radiative négligeable (excitons noirs), ce qui apparaît cohérent avec le caractère non radiatif de la surface libre de hBN mis en évidence au chapitre 4. Aux grands angles, nous avons vu par l'étude des rendements radiatifs (partie V.3.4) que le canal non-radiatif que constitue en général une interface est court-circuité par la formation plus rapide d'excitons autopiégés très radiatifs. Pour décrire nos résultats, nous négligerons donc la recombinaison des excitons X_{2D} .

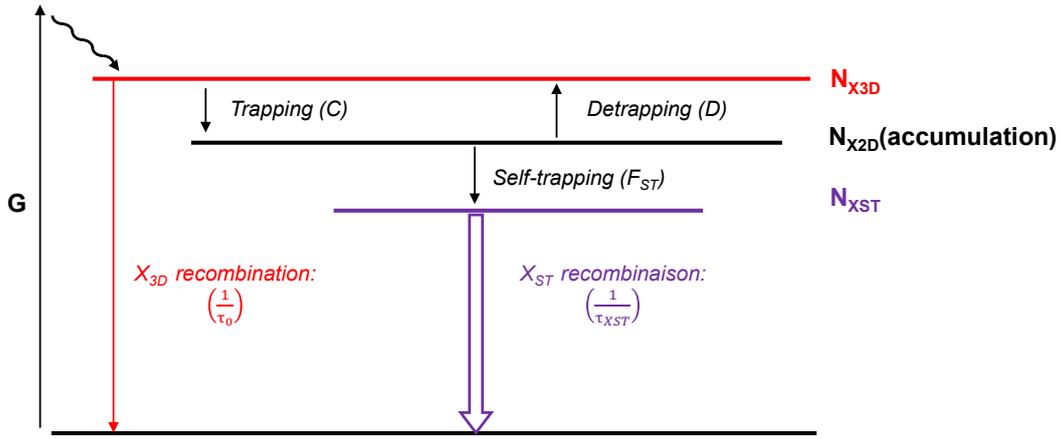


FIGURE V.11 – Scénario des niveaux d'énergie et transitions entre les différentes populations d'excitons au sein des homostructures hBN-hBN. Dans ce scénario, des excitons de la population N_{X3D} se piègent à l'interface où ils s'accumulent (population N_{X2D} noire), et une fois auto-piégés (N_{XST}), ils se recombinent très rapidement sous forme radiative. Les constantes de temps caractéristiques de chaque transition sont indiquées entre parenthèses.

V.5.2 Description analytique du problème

Le scénario n°2 du couplage des populations d'excitons fournit une description phénoménologique de nos résultats qui se décrit plus en détail par les équations d'évolution des populations d'excitons :

$$\begin{cases} \frac{dN_{X3D}}{dt} = -\frac{N_{X3D}}{\tau_0} - N_{X3D} \cdot C + N_{X2D} \cdot D + G(t) \\ \frac{dN_{X2D}}{dt} = -N_{X2D} \cdot D - N_{X2D} \cdot F_{ST} + N_{X3D} \cdot C \\ \frac{dN_{XST}}{dt} = -\frac{N_{XST}}{\tau_{XST}} + N_{X2D} \cdot F_{ST} \end{cases} \quad (V.2)$$

Avec C , le taux de capture des excitons libres 3D à l'interface, D le taux de dépiégeage des excitons X_{2D} vers leur forme libre X_{3D} , F_{ST} le taux de formation des excitons auto-piégés, τ_0 la durée de vie de l'exciton libre 3D dans le volume (sans interface), et τ_{XST} la durée de vie des excitons X_{ST} . G désigne le taux de génération des excitons libres, constant lors de l'excitation continue, puis nul après l'arrêt de l'excitation.

A priori, C varie légèrement avec la température, du fait de l'évolution de la longueur de diffusion des excitons avec la température (observée dans le chapitre 4), et les taux de dépiégeage D et de formation des excitons auto-piégés F_{ST} sont activés thermiquement (variation exponentielle avec la température).

Les deux premières équations du système V.2 ne sont pas couplées à N_{XST} , elles se traitent indépendamment. Le résultat des calculs de l'évolution temporelle donne une superposition de deux exponentielles décroissantes dans les deux cas, pour les populations d'excitons N_{X3D} comme N_{X2D} : l'une rapide avec un temps caractéristique τ_c et l'autre lente avec un temps caractéristique $\tau_l > \tau_c$. Ces temps s'écrivent en posant $A = 1/\tau_0 + C$, et $B = D + F_{ST}$.

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{A + B + \sqrt{(A - B)^2 + 4CD}}{2} \quad (V.3)$$

$$\frac{1}{\tau_l} = \frac{A + B - \sqrt{(A - B)^2 + 4CD}}{2} \quad (V.4)$$

L'interruption du régime continu à l'instant initial se traduit par $G = 0$. L'équilibre établi préalablement en régime

permanent impose sur les conditions initiales :

$$\frac{N_{X_{2D}}(0)}{N_{X_{3D}}(0)} = \frac{C}{B} \quad (\text{V.5})$$

Et la population $N_{X_{3D}}$ s'écrit :

$$\frac{N_{X_{3D}}(t)}{N_{X_{3D}}(0)} = A_l e^{-\frac{t}{\tau_l}} + (1 - A_l) e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (\text{V.6})$$

Avec le poids de l'exponentielle lente donné par la résolution matricielle :

$$A_l = \frac{\tau_l}{\tau_l - \tau_c} \left(1 - \frac{1}{B\tau_l} \right) \approx 1 - \frac{1}{B\tau_l} \quad (\text{V.7})$$

Ce qui donne :

$$B = \frac{1}{\tau_l} \frac{1}{1 - A_l} \quad (\text{V.8})$$

Le paramètre B peut donc être extrait des déclin TRCL de la luminescence de l'exciton libre à partir de la formule V.8, ou de sa forme simplifiée $B \approx \frac{1}{\tau_l}$ lorsque $A_l \ll 1$.

La dynamique du déclin de la population d'excitons $N_{X_{ST}}$ est gouvernée par le déclin de la population $N_{X_{2D}}$ qui l'alimente. Dans notre scénario, les excitons X_{2D} s'accumulent à l'interface. Le rendement de luminescence proche de 100% établi à 300 nm implique que le temps de vie radiatif des excitons auto-piégés soit bien plus court que leur temps de formation ($\tau_{X_{ST}} \ll F_{ST}$) et que leur taux de dépiégeage. La recombinaison radiative des excitons X_{ST} est quasi-instantanée à l'échelle des autres mécanismes, c'est pourquoi nous l'avons représentée avec une double flèche sur le schéma V.11. Les calculs montrent que les trois populations suivent les mêmes déclin comme on peut le voir sur la figure V.12 (a), ce qui est cohérent avec la similitude des déclin observés expérimentalement des populations X_{ST} et X_{3D} en figure V.12 (b) (voir aussi la figure V.5).

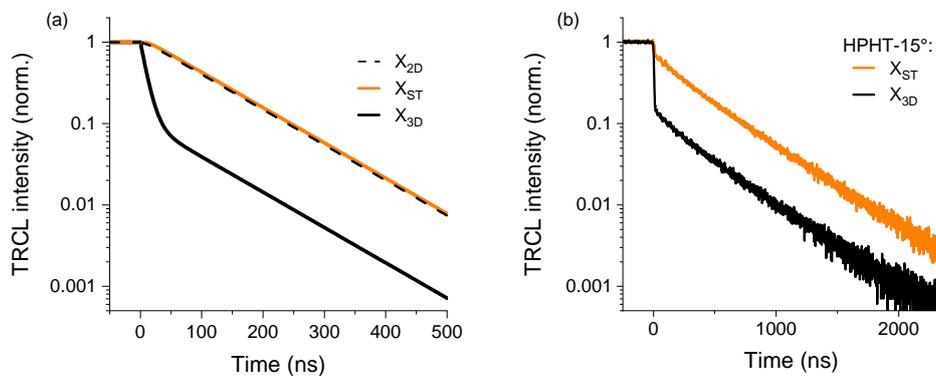


FIGURE V.12 – (a) Déclin théoriques des populations d'excitons $N_{X_{2D}}$ et $N_{X_{3D}}$ pour $\tau_c=10$ ns, $\tau_l=100$ ns et $A_l=0.1$, et de la population d'excitons auto-piégés $N_{X_{ST}}$ pour $\tau_{X_{ST}} = 10$ ns. (b) Déclin expérimentaux pour les populations d'excitons $N_{X_{ST}}$ (à 300 nm) et $N_{X_{3D}}$ (à 215 nm) sur la structure HPHT-15° mesurés en TRCL à 5 kV, 27 pA, 300 K.

V.5.3 Étude expérimentale de la dynamique de déclin

Comme nous venons de le voir à température ambiante, le même temps caractéristique est systématiquement observé aux temps longs pour la bande de l'exciton libre X_{3D} et la bande large de l'exciton autopiégré X_{ST} . Cet effet est également observé à basse température. Dans ce qui suit nous analyserons seulement le déclin de l'exciton libre, qui contient, nous l'avons vu, les informations quantitatives sur les processus activés thermiquement, comme le taux de dépiégeage.

La figure V.13 montre les déclin de la luminescence de l'exciton libre après l'arrêt de l'excitation TRCL à $t=0$ à différentes températures pour les échantillons HPHT-11° et HPHT-15°. Les déclin sont normés par l'intensité intégrée I_0 de la bande X_{3D} mesurée par spectroscopie CL en excitation continue (spectres de la figure V.10 (a-b) pour l'échantillon HPHT-11°). L' IQE de la bande à 215 nm est déduite de I_0 . Le temps caractéristique et le poids de la composante longue du déclin TRCL, τ_l et A_l sont extraits des ajustements de fonctions bi-exponentielles (cf. figure V.13). Enfin, le temps caractéristique de la composante courte τ_c a été mesuré indépendamment avec une méthode asymptotique sur une fenêtre temporelle réduite adaptée à la mesure de temps caractéristiques de l'ordre de la ns. τ_c a été mesuré à différentes températures sur l'échantillon HPHT-15°, et à température ambiante sur l'échantillon HPHT-11° et sur le cristal HPHT seul. Le tableau V.3 reporte toutes ces données expérimentales, ainsi que le paramètre $B = D + F_{ST}$ extrait des expériences à partir de la formule V.8.

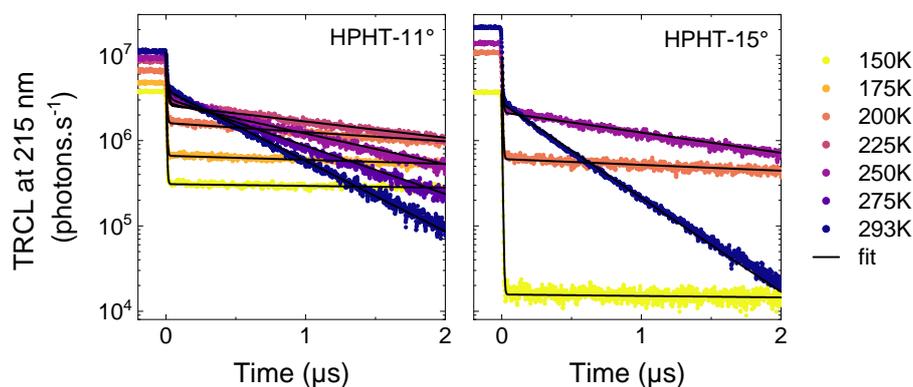


FIGURE V.13 – Déclin TRCL de la luminescence de l'exciton libre, pour différentes températures dans la gamme 150 - 293K, sur les échantillons HPHT-11° et HPHT-15°. Des fonctions bi-exponentielles décroissantes sont ajustées.

	T (K)	I_0 (ph.s ⁻¹)	IQE à 215 nm (%)	τ_c (ns)	A_l (%)	τ_l (μ s)	B (μ s ⁻¹)
HPHT-11°	150	3.7e6	6.8	-	8.2	20.7	0.053
	175	4.8e6	8.7	-	14	9.1	0.13
	200	6.6e6	12	-	25	4.1	0.33
	225	8.7e6	16	-	30	2.3	0.62
	250	9.3e6	17	-	30	1.2	1.2
	275	1.7e7	20	-	29	0.77	1.8
	293	1.1e7	20	2.4	35	0.52	2.9
HPHT-15°	150	3.7e6	6.7	2.2	0.4	25.4	0.039
	200	1.1e7	20	2.4	5.7	6.3	0.17
	250	1.4e7	25	2.4	16	1.8	0.65
	293	2.1e7	38	2.5	13	0.39	2.9
Single hBN	293	-	-	3.0	-	-	-

TABLEAU V.3 – Variation en température de l'intensité intégrée et de l' IQE de la bande de l'exciton libre X_{3D} , des temps caractéristiques τ_c et τ_l , du poids de la composante longue mesurés en TRCL sur la bande de l'exciton libre X_{3D} , ainsi que du paramètre B calculé à partir des données expérimentales (détails dans le texte).

Premièrement, le temps caractéristique de la composante courte varie de seulement 10% entre 150 et 293 K sur l'échantillon HPHT-15°, et est similaire sur les deux homostructures et sur le cristal hBN du dessous seul. Sachant que la diffusivité ne dépend pas de la température (cf. chapitre 4), on en déduit que la longueur de diffusion ($L = \sqrt{D\tau}$) est stable sur cette gamme de température. La capture des excitons à l'interface, qui dépend de L , est donc relativement constante entre 150 et 300 K.

En revanche, le temps caractéristique de la composante lente du déclin augmente sur plus de 2 ordres de grandeur lorsque l'on réduit la température à 150 K. En dessous de cette température, il est même trop long pour être mesuré (> ms). Ce temps caractéristique quasi infini à basse température n'est pas plausible avec le scénario d'une accumulation des excitons à l'interface sous leur forme très radiative X_{ST} , (observation *IQE* de 100%) et confirme a posteriori le choix du scénario de leur accumulation sous une forme non radiative X_{2D} (voir scénario 2 partie V.5.1).

Ensuite, l'intensité de la composante longue du déclin de l'exciton libre 3D, attribuée au dépiégeage des excitons de l'interface, et l'*IQE* de la bande de l'exciton libre augmentent toutes deux significativement sur la gamme 150-300 K. A haute température, l'activation du dépiégeage favorise donc la population d'excitons libres X_{3D} au détriment des populations d'excitons à l'interface X_{2D} et X_{ST} .

La figure V.14 montre le paramètre $B = D + F_{ST}$ évalué pour l'échantillon HPHT-11° (cf. tableau V.3) en fonction de $1/T(K)$. Les données sont ajustées avec une fonction de type Arrhenius dont on extrait une énergie d'activation de 105 meV. Compte tenu la faible énergie d'activation pour la formation des excitons autopiégés (F_{ST}) évaluée à quelques dizaines de meV dans la partie V.4.2, le paramètre B apparaît limité par l'activation thermique du taux de dépiégeage D . Sur l'échantillon HPHT-15°, une énergie d'activation comparable peut être extraite de l'évolution de B sur les quelques points en température enregistrés.

On en déduit que le potentiel de piégeage des excitons à l'interface est de l'ordre de 100 meV pour ces échantillons dont l'angle de rotation est de l'ordre de 10-15°.

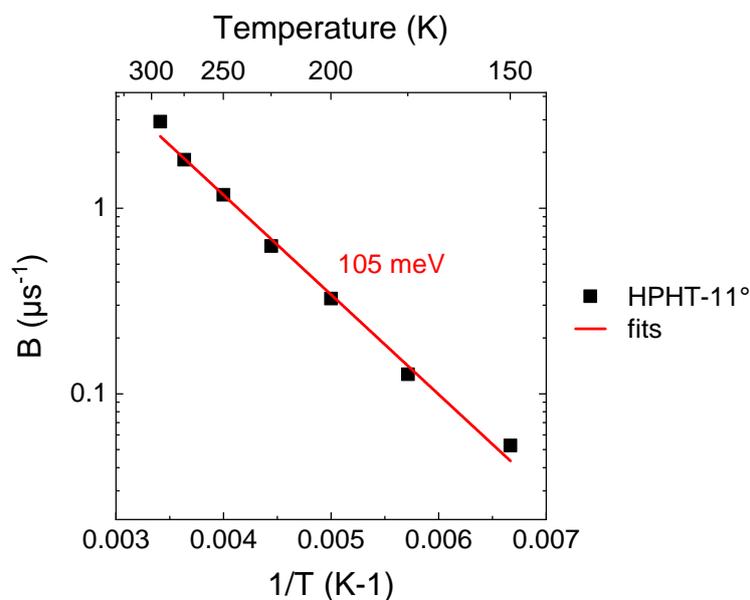


FIGURE V.14 – Paramètre B (détails dans le texte) en fonction de $1/T$ dans l'échantillons HPHT-11°.

En résumé, le scénario d'une accumulation des excitons à l'interface sous une forme non radiative X_{2D} a été proposé. Cette description phénoménologique a permis de rendre compte des déclins de luminescence observés, et

ceci de façon cohérente avec les rendements de luminescence proche de 100 % mesurés en continue à 300 K pour la bande à 300 nm issue de la recombinaison d'excitons autopiégés. On en a déduit que sur les échantillons HPHT-11° et HPHT-15°, le temps long observé entre 150 et 300 K est limité par le taux de dépiégeage des excitons accumulés à l'interface. Son activation thermique a révélé un potentiel de piégeage des excitons à l'interface de l'ordre de 100 meV pour ces deux échantillons, en accord avec les estimations théoriques présentées en section V.4.1.

V.5.4 Discussion - auto-piégeage de l'exciton dans le BN en hybridation sp^2

Les interfaces hBN-hBN faiblement désorientées ($<5^\circ$) agissent comme des surfaces non radiatives pour les excitons, alors qu'aux grands angles, l'auto-piégeage des excitons rend les interfaces hBN-hBN brillantes. Pourquoi l'auto-piégeage n'apparaît-il qu'aux grands angles? Des études théoriques sur les excitons aux interfaces hBN-hBN désorientées pourraient éclairer ces questions.

D'un point de vue expérimental, nous avons mis en évidence que la luminescence de l'interface peut être limitée, en fonction de la température et de l'angle de rotation, par la difficulté à former l'exciton autopiégé ou par l'activation thermique du dépiégeage des excitons. Est-ce que l'un de ces effets est à l'origine de l'extinction du signal des interfaces faiblement désorientées?

Le signal de luminescence à 300 nm des excitons auto-piégés à l'interface est sans doute à rapprocher d'un signal similaire observé précédemment sur certains échantillons de hBN [107] ainsi que dans des échantillons BN avec du désordre d'interface, tel que tBN turbostratique, rBN ou les nanotubes multi-parois de BN [111] [110]. Également large, centré vers 300 nm, avec des dynamiques de déclin longues, il pourrait aussi être lié à l'auto-piégeage des excitons, qui se révélerait alors un phénomène assez courant dans ces matériaux et au niveau des défauts d'empilement natifs du hBN. Nous signalons que nous avons observé une faible composante (poids $<1\%$) lente (>120 ns) en TRCL pour le déclin de l'exciton libre sur des cristaux hBN HPHT, qui pourrait être attribuée à ses défauts natifs 2D.

Pourquoi l'auto-piégeage apparaît-il au niveau des interfaces en rotation et du désordre d'empilement dans le hBN? L'auto-piégeage des excitons est favorisé par la capacité du réseau à se déformer autour de l'exciton, ainsi que par la capacité de l'exciton à se localiser sur la déformation qu'il a induite. Étant donné la forte ionicité du hBN, la formation d'un exciton implique le transfert d'une charge depuis un atome de bore (trou sur le bore) vers un atome d'azote (électron sur l'azote), comme l'illustrent les calculs théoriques sur l'intensité de la fonction d'onde de l'exciton (voir figure I.13). Ce transfert de charge induit la formation d'un dipôle, auquel le réseau ionique est sensible. De plus, du fait de la forte compacité de l'exciton du hBN, la taille du dipôle qu'il forme est comparable à celle des dipôles formés par les liaisons ioniques, et on comprend ainsi que l'interaction réseau-exciton est relativement forte. Ces éléments sont très favorables à l'auto-piégeage des excitons dans le hBN, pourtant ce dernier n'est pas observé dans le cristal sans défaut.

L'auto-piégeage apparaît uniquement au niveau des interfaces fortement désorientées et des empilements de BN sp^2 qui présentent un certain désordre. Ces zones de désordre présentent des homo-liaisons π^{B-B} et π^{N-N} qui modifient la distribution des charges et le paysage énergétique, et en conséquence l'interaction exciton-réseau. En outre, la déformabilité du réseau est probablement plus forte au niveau des interfaces en rotation et des défauts structuraux en raison du désordre d'empilement qui y apparaît. Ces éléments fournissent une piste pour aborder l'effet de l'angle de désorientation. A faible angle, la perturbation de distribution de charges induite par l'apparition d'homo-liaisons est faible et confinées dans certaines zones de la structure de Moiré. A l'inverse, à fort angle, une très grande partie des liaisons π sont perturbées et densément réparties à l'interface. On perçoit dès lors que les effets seront exacerbés

à grand angle.

Ces quelques pistes mettent en relief la nécessité de pousser des études théoriques pour comprendre plus finement l'origine de l'auto-piégeage de l'exciton à l'interface. Sur quels sites atomiques se produit l'auto-piégeage? Quelles sont les déformations du réseau en jeu autour de l'exciton?

Des études récentes reportent des interactions excitons-réseau inhabituelles à d'autres interfaces de h2D [259] [260] [261] [262], qui pourraient aboutir dans certains cas à la formation d'excitons auto-piégés [262]. Nos résultats et ces études montrent que les propriétés de ces états auto-piégés sont facilement modulables par les propriétés de structure des h2D, telles que l'angle de rotation entre les feuillets, le choix des empilements ou l'épaisseurs des cristaux. Les h2D semblent être des plateformes idéales pour l'étude et la manipulation d'excitons auto-piégés, ce qui ouvre de nouveaux champs d'application pour ces matériaux. En particulier, la haute efficacité et la largeur de l'émission des excitons auto-piégés pourraient être mises à profit pour des sources de lumière UV à large spectre [263] [264] [265] [266].

Enfin, nous avons vu dans la partie 1.5.2 que la formation d'excitons intercouches aux interfaces entre deux TMD permet de découpler la durée de vie des excitons de plus de 3 ordres de grandeur [175] [176] [177] [178]. Le temps de vie long et le caractère noir des excitons accumulés à l'interface hBN-hBN X_{2D} (non auto-piégés) pourraient indiquer que ce sont des excitons intercouche.

V.6 Conclusion

Dans ce chapitre une quinzaine d'homostructures hBN-hBN en rotation a été analysée en CL et en TRCL, dans le but de comprendre un phénomène de luminescence large à 300 nm provenant d'une interface hBN-hBN découvert avant ma thèse [44].

Notre étude révèle que cette luminescence apparaît pour tous les angles supérieurs à quelques degrés, quelle que soit la qualité de l'échantillon, et qu'elle est excitée indirectement par le transfert des excitons libres à l'interface par leur diffusion. Nous avons mis en évidence que le rendement quantique interne de la luminescence à 300 nm est proche de 1 aux angles proches de 30°. Cette luminescence est attribuée à la recombinaison radiative d'excitons auto-piégés à l'interface, c'est-à-dire d'excitons habillés d'une déformation locale du réseau cristallin dans laquelle l'exciton s'"auto"-piège.

Les déclins de luminescence TRCL ont pu être analysés en considérant un scénario où 3 populations d'excitons sont couplées : une population d'excitons libres du volume X_{3D} , une population d'excitons piégés à l'interface X_{2D} (non auto-piégés), et une population d'excitons auto-piégés à l'interface X_{ST} . Dans ce scénario, qui est en cohérence avec l'ensemble de nos données expérimentales, l'accumulation des excitons à l'interface se fait sous une forme X_{2D} non radiative. L'analyse des données en fonction de la température suivant ce scénario a mis en évidence une barrière d'énergie à l'autopiégeage de l'ordre de 10 meV et un potentiel de piégeage de l'interface pour les excitons du volume d'environ 100 meV, sur deux échantillons dont l'angle de rotation est de 11 et 15°. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature et les calculs théoriques disponibles jusqu'à présent.

L'auto-piégeage est observé dans les interfaces fortement désorientées et est favorisé par la compacité de l'exciton et la forte ionicité dans le plan du hBN. Au delà de ces éléments qualitatifs, il reste à comprendre en détail quel est

l'élément clef qui provoque l'autopiégeage. Est-ce lié à une modification des propriétés excitoniques à l'interface aux grands angles? Ou alors à une modification des propriétés mécaniques de l'interface aux grands angles, qui faciliterait la mobilité des atomes autour des excitons, et donc leur auto-piégeage? Ou encore à une interaction exciton-réseau particulièrement forte à l'interface aux grands angles? De nouvelles études théoriques et expérimentales seraient les bienvenues pour éclairer ces questions.

CHAPITRE

VI

FABRICATION DE CENTRES COLORÉS DANS LE HBN

Sommaire

VI.1 Fabrication de centres colorés par implantation ionique	94
VI.1.1 Présentation de l'échantillon implanté	94
VI.1.2 Effet de l'irradiation ionique sur la topographie de l'échantillon	94
VI.1.3 Effet de l'implantation sur la luminescence de l'échantillon	95
VI.1.4 Effet du recuit sur la luminescence de l'échantillon implanté	97
VI.2 Fabrication de centres colorés par irradiation électronique	98
VI.2.1 Méthode d'irradiation électronique	98
VI.2.2 Fabrication d'un émetteur de photon unique à 435 nm	99
VI.2.3 Interférences à deux photons pour les technologies quantiques	100
VI.2.4 Suivi in situ de l'activation des centres B en CL	101
VI.2.5 Discussion sur le processus d'activation des centres B	103
VI.3 Conclusion	103

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les propriétés de l'exciton dans le cœur du hBN, à ses surfaces et aux interfaces hBN-hBN désorientées. Ce dernier chapitre est un peu à part puisque les excitons ne sont plus directement à l'étude. Nous nous intéresserons ici à la fabrication de centres colorés dans le hBN pour des applications liées aux technologies quantiques. Cette thématique est le fruit d'une collaboration avec l'équipe OEN du GEMaC dirigée par Jean-Pierre Hermier, et en particulier avec Clarisse Fournier qui y fait son doctorat et Aymeric Delteil, son encadrant de thèse.

Les techniques de fabrication que nous allons explorer se font post synthèse : implantation ionique, recuit et irradiation électronique. La luminescence des défauts créés est ensuite étudiée en PL et en CL.

VI.1 Fabrication de centres colorés par implantation ionique

Dans cette première partie, l'effet d'une implantation N_2^+ sur la topographie et la luminescence d'un échantillon exfolié de hBN est étudié.

VI.1.1 Présentation de l'échantillon implanté

L'échantillon d'étude a été exfolié à partir d'un cristal de hBN HPHT massif sur un substrat Si recouvert de SiO_2 . 25 irradiations sous ions N_2^+ y ont été réalisées dans un système FIB (focused ion beam) équipé d'une source plasma au laboratoire LuMIn (M. Schmidt et J.-F. Roch), sur des surfaces de $2 \times 2 \mu m^2$, avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 1.2 pA.

La figure VI.1 montre une image MEB de l'échantillon, on y voit la matrice de 5x5 irradiations et les temps d'irradiation correspondants, compris entre 0.001 et 63 secondes. On note $[i;j]$ la zone irradiée de la ligne i et de la colonne j suivant la numérotation qui apparaît sur la figure.

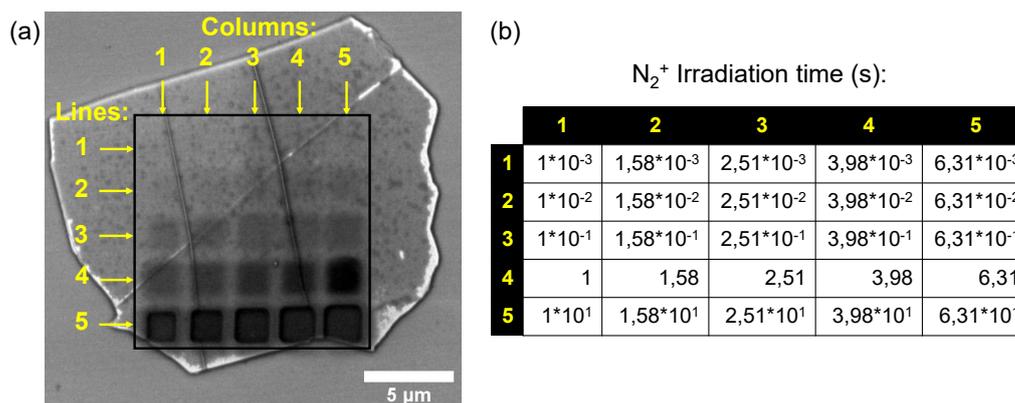


FIGURE VI.1 – (a) Image MEB du cristal hBN implanté. On observe la matrice de 5x5 irradiations N_2^+ de $2 \times 2 \mu m^2$. (b) Durée de chaque irradiation ionique suivant les lignes et les colonnes indiquées sur l'image MEB.

VI.1.2 Effet de l'irradiation ionique sur la topographie de l'échantillon

L'effet du bombardement ionique sur la topographie de l'échantillon a été étudié en AFM. La figure VI.2 (a) montre une image AFM 3D des lignes 3, 4 et 5 des irradiations. L'épaisseur du cristal hBN est mesurée à 39 nm. La figure VI.2 (b), montre la différence de hauteur entre zones irradiées et non irradiées en fonction de la dose surfacique (nombre

d'ions par cm^2). On observe que l'échantillon gonfle légèrement en approchant les 10^{15} ions. cm^{-2} . Au delà, on observe un changement de régime avec l'échantillon qui est gravé d'environ 15 nm. La valeur de 2×10^{15} ions. cm^{-2} est donc la dose seuil au-delà de laquelle le cristal hBN est gravé par le faisceau d'ions. Ces phénomènes sont typiques des technologies de micro-usinage par faisceau d'ions focalisés. Dans ce travail, on s'intéressera aux doses les plus faibles, celles du régime d'implantation ionique, avec la perspective de former des centres colorés dans le hBN.

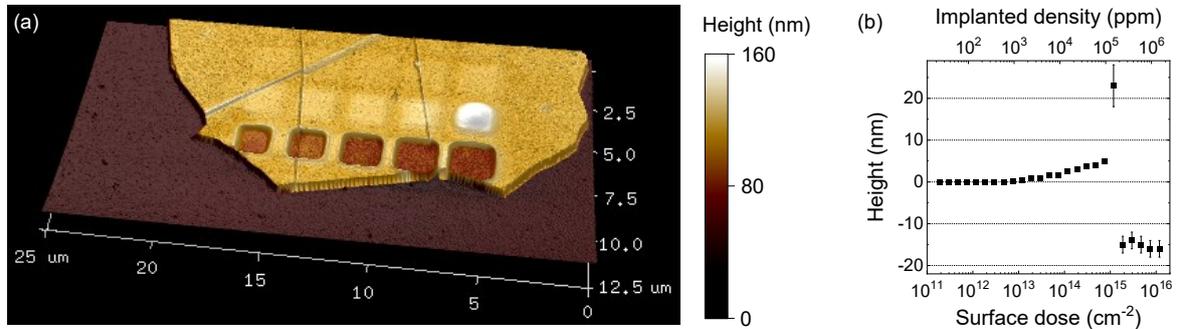


FIGURE VI.2 – (a) Image AFM 3D de l'échantillon hBN après irradiation par des ions N_2^+ . (b) Hauteur des zones irradiées par rapport aux zones non irradiées en fonction de la dose surfacique (ions $\text{N}_2^+ \cdot \text{cm}^{-2}$).

VI.1.3 Effet de l'implantation sur la luminescence de l'échantillon

La luminescence de l'échantillon implanté a été analysée en CL avec une tension d'accélération de 1 kV. Dans ces conditions, d'après les calculs Monte-Carlo (partie II.3.4), 99.9% de l'énergie des électrons est absorbée entre 0 et 26 nm. Toute l'énergie est donc déposée dans le hBN et le signal CL n'est pas parasité par la luminescence du substrat silicium.

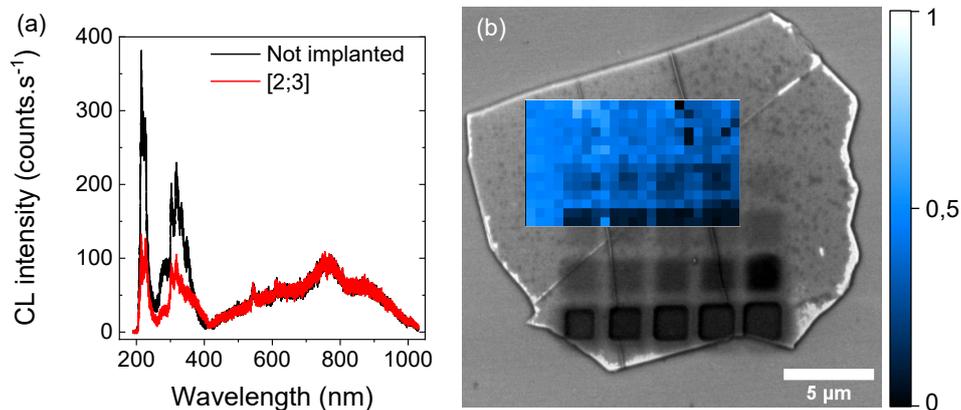


FIGURE VI.3 – (a) Spectres CL (1 kV, 0.9 nA, 300 K) mesurés en dehors de la zone implantée et au niveau de l'implantation [2;3]. (b) Cartographie CL de la luminescence des excitons libres filtrée à 215 ± 7.5 nm (en bleu et noir) superposée à l'image MEB (en gris).

L'étude CL révèle une luminescence hétérogène dans les zones non implantées, due aux défauts natifs du cristal hBN. En particulier, la luminescence à 305 nm bien répertoriée comme un centre coloré associé au carbone, apparaît par endroits avec une intensité variable. La figure VI.3 (a) montre deux spectres enregistrés sur une zone non implantée et sur l'implantation [2;3]. On y observe des signaux de défauts similaires : que ce soit pour l'émission à 305 nm, une émission de fond continu entre 400 et 1000 nm et un pic peu intense vers 550 nm. On constate l'absence de nouveau

signal CL lié à l'implantation d'azote. Des études PL ont ensuite été réalisées (405 nm, pulsé à 80 MHz, 60 μ W), mais elles n'ont pas non plus permis de détecter la luminescence de nouveaux défauts créés par implantation ionique. Les défauts créés par l'implantation ne sont donc pas ou sont très peu luminescents.

Dans ces conditions nous nous sommes intéressés à la luminescence de l'exciton libre, qui révèle la présence de défauts comme nous l'avons vu au chapitre 3. La figure VI.3 (b) montre une image de la luminescence à 215 nm sur une partie des implantations à faible dose. On observe une corrélation claire entre la chute de l'intensité de la luminescence de l'exciton et la dose d'azote implantée. Faute de pouvoir directement observer les défauts créés via leur luminescence, nous les étudions indirectement via leur caractère non radiatif pour l'exciton libre. L'intensité de la luminescence de l'exciton libre sous excitation continue est proportionnelle à sa durée de vie, τ , qui peut se décomposer en :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{dn}} + \frac{1}{\tau_{di}} \quad (\text{VI.1})$$

Avec τ_{rad} , la durée de vie radiative de l'exciton libre, mesurée à 27 ns dans le chapitre 3; τ_{dn} , le temps caractéristique de la recombinaison sur les défauts natifs du cristal; et τ_{di} , le temps caractéristique de la capture de l'exciton libre par les défauts créés par l'implantation. Le dernier terme peut s'écrire $1/\tau_{di}=C[di]$, où C est le taux de capture et $[di]$ la concentration de défauts ponctuels produits par implantation.

Nous supposons que la concentration de défauts créés par le faisceau d'ions dans le cristal hBN est proportionnelle à la dose d'ions implantés. Par conséquent, $1/\tau_{di}$ doit être proportionnel à la dose implantée. L'intensité de la luminescence I des excitons libres est reliée à la dose implantée par :

$$\frac{I(d)}{I(0)} = \frac{\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{dn}}}{\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{dn}} + \frac{1}{\tau_{di}}} = \frac{1}{1 + A * d} \quad (\text{VI.2})$$

Avec $I(0)$ l'intensité mesurée sur les zones non implantées, A une constante, et d la dose de l'implantation.

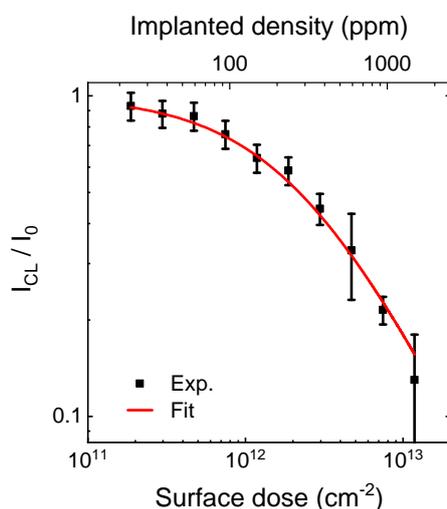


FIGURE VI.4 – Intensité CL de l'exciton libre en fonction de la dose d'implantation dans le hBN. La fonction VI.2 est ajustée aux données expérimentales.

La figure VI.4 présente l'intensité CL des excitons libres mesurée en fonction de la dose d'ions implantés. On observe que la formule analytique VI.2 décrit bien les données expérimentales, ce qui indique que la concentration de défauts créés par implantation est bien proportionnelle à la dose comme nous l'avons supposé.

Notons également que pour des doses supérieures à 10^{13} ions N_2^+ par cm^2 , la luminescence des excitons libres n'est plus détectable. En considérant l'épaisseur de 39 nm du cristal, cela correspond à une densité d'azote implantée de l'ordre de 1000 ppm, soit 10^{19} atomes par cm^{-3} . Cela donne une idée de la densité de défauts ponctuels à partir de laquelle la luminescence de l'exciton libre devient indétectable. Ces résultats nous signalent que l'indicateur de qualité que constitue la durée de vie de l'exciton libre (chapitre 3) est pertinent seulement pour des cristaux hBN relativement purs (moins de 0.1% d'impuretés).

VI.1.4 Effet du recuit sur la luminescence de l'échantillon implanté

Un recuit a ensuite été réalisé sur l'échantillon à 850 °C pendant 30 min sous flux d'Argon. Ces conditions ont souvent été utilisées dans la littérature pour activer ou réarranger des défauts dans le hBN [148] [152] [267] [268]. Sous ces températures, certains défauts sont mobiles, ce qui peut provoquer leurs réarrangements sous forme de complexes.

Là encore, les analyses en CL et en PL n'ont pas permis de discerner de nouveau signal de luminescence qui puisse être associé au recuit. La figure VI.5 montre l'intensité CL des excitons libres en fonction de la dose, avant et après le recuit. On n'observe pas d'effet significatif lié au recuit, et on en déduit que les défauts majoritaires créés par l'implantation n'évoluent pas dans les conditions du recuit.

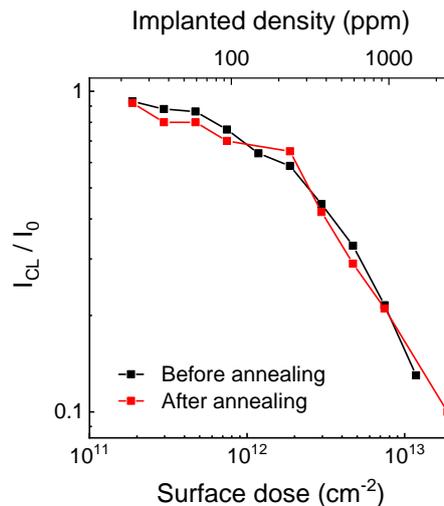


FIGURE VI.5 – Intensité CL en fonction de la dose d'implantation, avant le recuit et après le recuit.

Pour conclure cette partie, l'implantation N_2^+ à 30 kV permet de créer des défauts dans hBN mais malheureusement non-radiatifs. Les défauts sont créés de manière contrôlée pour des doses inférieures à $10^{13} cm^{-2}$. Au-delà, le cristal commence à gonfler et la luminescence des excitons libres n'est plus discernable. A partir de $10^{15} cm^{-2}$, l'échantillon est gravé par le faisceau d'ions.

VI.2 Fabrication de centres colorés par irradiation électronique

VI.2.1 Méthode d'irradiation électronique

Dans cette partie, nous nous intéressons à la fabrication de centres colorés en MEB par irradiation électronique à haute puissance. Les irradiations ont été effectuées avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 9 nA, soit une puissance incidente de $135 \mu\text{W}$. Lors de l'irradiation, le faisceau d'électrons est figé et ne balaye pas l'échantillon. Le protocole d'une irradiation est le suivant :

- Repérage des échantillons dans des conditions d'observation à faible puissance (par exemple 5 kV, 10 pA) pour identifier les zones à irradier ;
- Réglage du faisceau d'électrons en conditions d'irradiation à proximité des zones à irradier. On modifie le diamètre de défocalisation du faisceau d'électrons avec la translation z du porte échantillon et/ou la distance de travail du MEB. La figure VI.6 montre des images MEB du substrat marqué après des irradiations tests, desquelles on mesure le diamètre de défocalisation ;

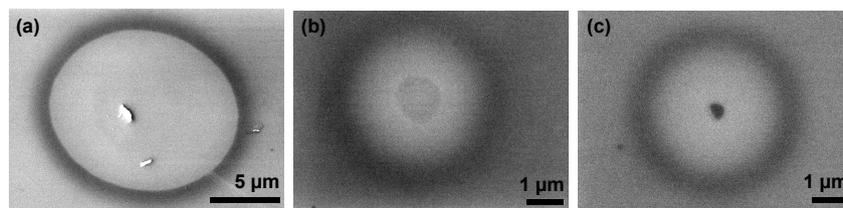


FIGURE VI.6 – Images MEB de la surface du substrat après des irradiations tests. Sur ces images a, b et c, on mesure le diamètre de défocalisation à $12\mu\text{m}$, $1.2\mu\text{m}$ et 400nm respectivement.

- Une fois le faisceau réglé, on place la zone à irradier sous le faisceau, on active le mode spot et on lance le chronomètre ;
- À la fin de l'irradiation, le faisceau d'électrons est coupé ;
- On réitère l'opération jusqu'à réaliser toutes les irradiations souhaitées ;
- Après les irradiations, le MEB est réglé en conditions d'observation à bas courant pour imager les spots d'irradiation sans créer de nouveaux défauts. La figure VI.7 montre un échantillon hBN avant et après 11 irradiations.

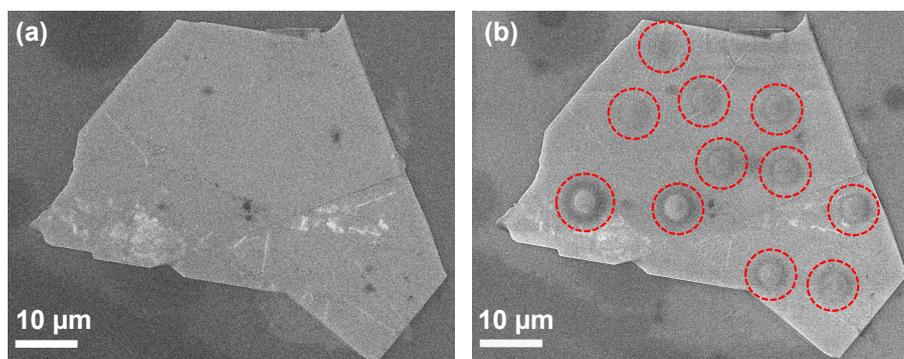


FIGURE VI.7 – (a) Image MEB d'un cristal hBN avant (a), et après les irradiations (b). Les spots d'irradiations sont entourés en rouge.

VI.2.2 Fabrication d'un émetteur de photon unique à 435 nm

L'étude en PL d'une trentaine d'irradiations, réalisée par Clarisse Fournier, a révélé l'activation par le procédé d'irradiation MEB de centres colorés émetteurs de photons uniques (EPU) dans le bleu à 435 nm, appelés aujourd'hui centre B. Ces résultats [269] sont résumés dans cette partie. Les échantillons sont issus d'une exfoliation mécanique réalisée au LPENS (A. Pierret et M. Rosticher) à partir de cristaux hBN HPHT. La figure VI.8 (a) montre l'un d'entre eux, sur lequel 8 irradiations de 1000 sec ont été réalisées avec un faisceau de diamètre 330nm. L'image PL (b) et les spectres (c) et (d) ont été enregistrés à 5 K en microscopie confocale et avec une excitation laser à 405 nm. Ils révèlent l'activation d'une luminescence par l'irradiation électronique, caractérisée par une ligne zéro phonon (ZPL) à 435 nm, dont la longueur d'onde varie typiquement de 0.7 nm d'un site irradié à un autre. Les centres à l'origine de cette émission sont appelés centres B (ou centres bleus).

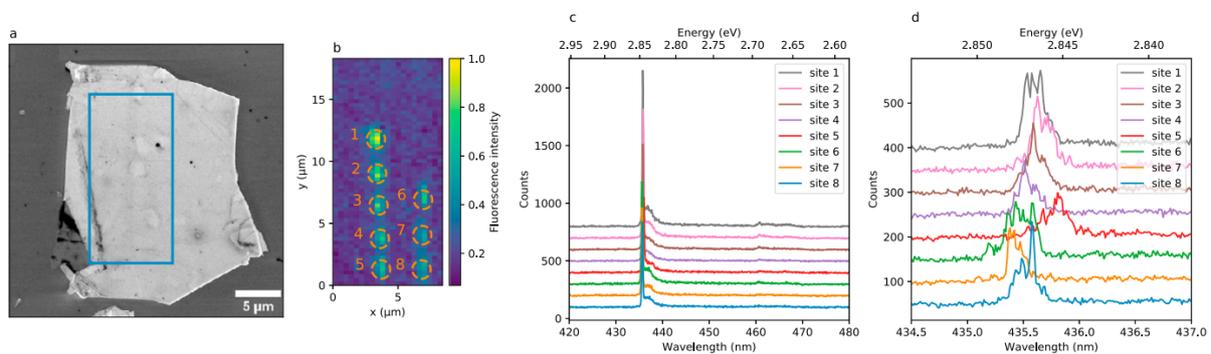


FIGURE VI.8 – (a) Image MEB d'un cristal hBN irradié. (b) Image PL en microscopie confocale de la zone irradiée (rectangle bleu sur l'image MEB en (a)), avec huit spots d'irradiation entourés de pointillés orange. (c) et (d) Spectres à basse température des spots avec deux résolutions spectrales différentes. Issu de [269].

La figure VI.9 (a) montre une image confocale d'une irradiation défocalisée de $1 \mu\text{m}$ sur un cristal HPHT exfolié. On y observe la zone d'impact (entourée en orange), ainsi que des émetteurs uniques en marge de la zone d'impact (entourés en rouge). La figure VI.9 (b) montre le spectre à 300 K d'un centre B unique. L'émission à température ambiante se produit principalement dans une ZPL centrée à 440 nm, légèrement décalée par rapport à l'émission à basse température. Une réplique phonon apparaît à plus basse énergie à 465 nm. Une réplique phonon apparaît à plus basse énergie à 465 nm.

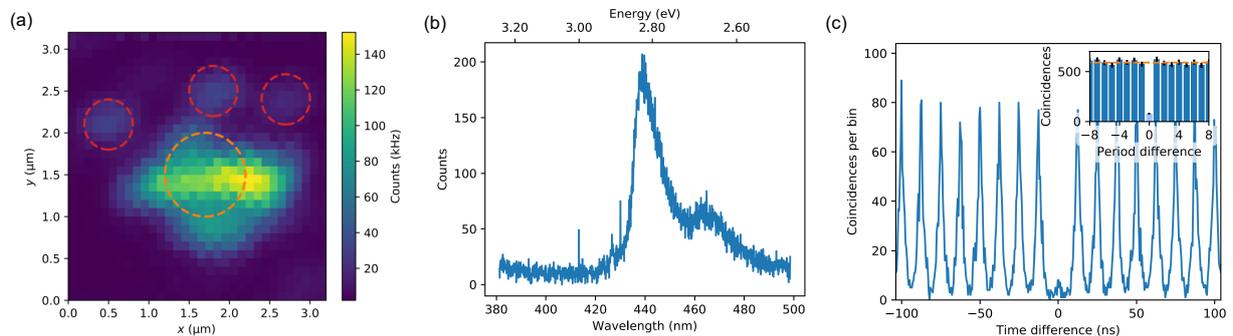


FIGURE VI.9 – (a) Image confocale à 300 K d'une zone irradiée. La zone de l'impact du faisceau d'électrons est entourée en orange. Des émetteurs individuels en marge de l'impact sont entourés en rouge. (b) Spectre d'un émetteur unique à 300 K. (c) Mesure de corrélations de photons en régime pulsé, sous une puissance d'excitation de $315 \mu\text{W}$ et une fréquence de répétition de 80 MHz. En encart : coïncidences intégrées par période. Issu de [269].

Enfin, la mesure de corrélations de photons en régime pulsé montre une absence de coïncidence des mesures sur

les deux détecteurs (figure VI.9 (c)). Cette absence de coïncidence est caractérisée par la fonction de corrélation du second ordre à $\tau=0$ mesurée à $g^{(2)}(\tau=0) = 0,12 \pm 0,01$, démontrant sans ambiguïté l'émission de photons uniques d'un centre B individuel.

Des essais d'activation de centres B ont également été réalisés sur des échantillons APHT exfoliés au laboratoire, mais sans succès.

VI.2.3 Interférences à deux photons pour les technologies quantiques

L'optique appliquée aux technologies quantiques nécessite des photons indiscernables pour les protocoles de calcul et de communication. L'indiscernabilité quantifie la capacité qu'ont des photons uniques à interférer deux à deux, et nécessite notamment des propriétés d'énergie et de polarisation identiques. Pour la démontrer/quantifier, on peut utiliser le fait que deux photons indiscernables qui arrivent simultanément sur les deux ports d'entrée d'un séparateur de faisceau vont interférer et sortir systématiquement par le même port de sortie [270] (effet appelé Hong-Ou-Mandel (HOM) [271]).

L'effet HOM a été démontré expérimentalement par Clarisse Fournier sur des photons issus d'un centre B individuel (dont le $g^{(2)}(\tau=0)$ a été mesuré indépendamment à 0.14) [272], grâce au montage expérimental schématisé sur la figure VI.10, et décrit ci-dessous. L'EPU est excité optiquement par un laser à diode pulsée de 405 nm et d'un taux de répétition de 80 MHz. La luminescence est collectée et couplée dans une fibre monomode qui canalise les photons vers un interféromètre à retardement de type Mach-Zehnder. Ce dispositif permet à deux photons émis l'un après l'autre par le centre B d'arriver simultanément sur les deux ports d'entrée d'un séparateur de faisceau (50/50 fiber BS). Deux photodiodes à avalanche (APD) placées aux sorties du séparateur permettent de savoir si les photons ont emprunté le même port de sortie ou non, et donc de savoir s'ils ont interféré. Un polariseur est placé en amont de l'interféromètre, et un retardateur à cristaux liquides (LCR sur le schéma) permet de modifier la polarisation des photons de 90° sur l'un des deux chemins optiques de l'interféromètre. Le tout permet de choisir si les photons qui arrivent sur le séparateur de faisceau ont une polarisation parallèle (= photons indiscernables) ou orthogonale (= photons discernables).

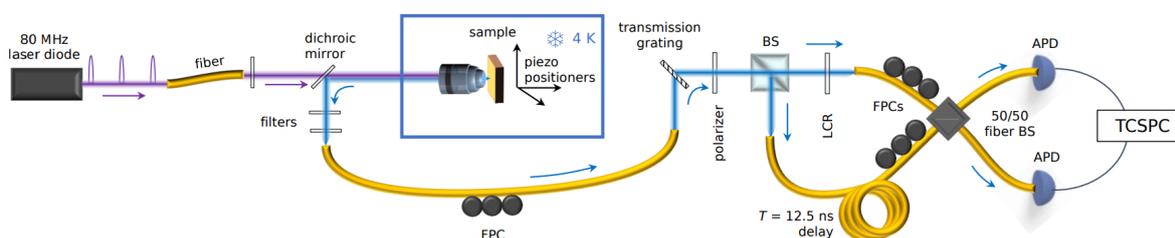


FIGURE VI.10 – Schéma du montage expérimental de l'expérience. LCR : retardateur à cristaux liquides ; BS : séparateur optique ; APD : photodiode à avalanche ; FPC : Contrôleur de polarisation de fibre. TCSPC : compteur de photons uniques corrélés dans le temps. Issu de [272].

La figure VI.11 montre les mesures de coïncidences à deux photons sur les APD en sortie de séparateur pour les polarisations orthogonale et parallèle. Le pic central donne les valeurs $g_{HOM\parallel}^{(2)}(0) = 0,32 \pm 0,05$ (cas parallèle) et $g_{HOM\perp}^{(2)}(0) = 0,58 \pm 0,07$ (cas orthogonal). La réduction notable des coïncidences à deux photons en configuration parallèle démontre des interférences entre les photons du centre B étudié, et permet donc d'évaluer leur degré d'indiscernabilité.

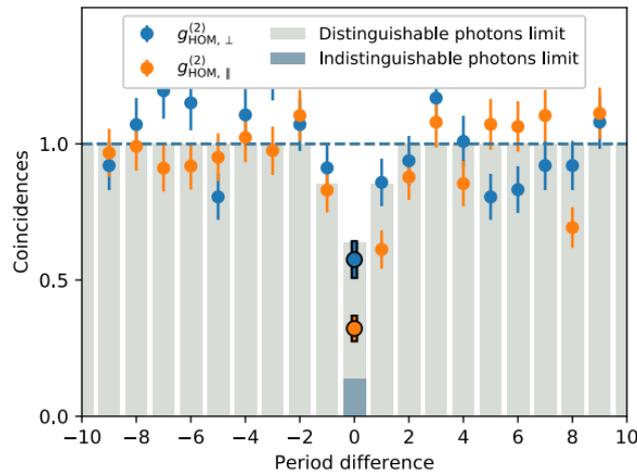


FIGURE VI.11 – Mesure de coïncidences à deux photons dans la configuration de Hong-Ou-Mandel. Les points indiquent les taux de coïncidence sur les deux photodiodes à la sortie du séparateur, pour la configuration à polarisation parallèle (en orange) et orthogonale (en bleu). Les barres gris clair indiquent les valeurs théoriques pour les photons discernables de $g^{(2)}(0) = 0,14$. La barre gris foncé indique la valeur théorique pour les photons totalement indiscernables de $g^{(2)}(0) = 0,14$. Issu de [272].

En somme, les irradiations électroniques sont à l'origine de l'activation de centres colorés émetteurs de photons uniques dont les premières preuves d'indiscernabilité ont été établies. Afin de mieux contrôler l'incorporation de tels émetteurs quantiques dans des dispositifs, nous allons chercher, dans la partie qui suit, à suivre leur fabrication in situ par cathodoluminescence.

VI.2.4 Suivi in situ de l'activation des centres B en CL

La CL a été utilisée pour contrôler la fabrication des centres B en temps réel au cours d'irradiations MEB. L'échantillon étudié est issu d'une exfoliation réalisée au LPENS à partir d'un cristal HPHT. Il est épais de 160 nm. La figure VI.12 (a) montre une série de spectres enregistrés à des intervalles de 3 s au cours d'une irradiation de 600 s (15 kV, 9 nA) avec un faisceau défocalisé de 1 μm . Le maximum d'intensité de la ZPL à 440 nm est affiché en fonction du temps sur la figure VI.12 (b). L'évolution temporelle est bien décrite par l'ajustement de la fonction : $I_{CL}(t) = A(1 - e^{-t/\tau})$ ce qui montre une croissance linéaire en début d'irradiation, puis un plateau d'intensité maximum atteint au bout de quelques centaines de secondes.

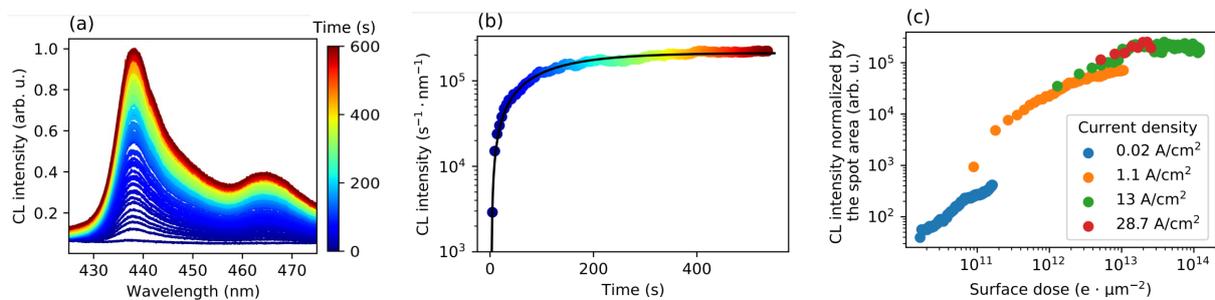


FIGURE VI.12 – (a) Spectres CL mesurés au cours de l'irradiation. (b) Maximum du signal CL en fonction du temps. Ligne pleine : ajustement avec une fonction exponentielle (détails dans le texte). (c) Signal CL normalisé par la surface du spot d'irradiation en fonction de la dose surfacique. Quatre diamètres d'irradiation ont été utilisés pour modifier la densité de l'excitation. Issu de [273].

Nous avons répété l'expérience à différentes positions du cristal en faisant varier le diamètre du faisceau entre 200 nm et $7.5 \mu\text{m}$. La tension et le courant sont maintenus identiques - la densité de courant varie donc sur plus de trois ordres de grandeur. La figure VI.12 (c) montre l'intensité du signal CL par unité de surface, en fonction de la dose surfacique, pour quatre irradiations. Malgré des légères variations entre les irradiations, on observe la même tendance générale, avec une augmentation linéaire de l'intensité pour les doses surfaciques inférieures à environ $10^{13} \text{e}^- \cdot \mu\text{m}^{-2}$ suivie d'une saturation autour de $10^{14} \text{e}^- \cdot \mu\text{m}^{-2}$. On en déduit que la fabrication des centres B dépend principalement de la dose de l'excitation et peu de la puissance, et qu'une densité maximale de centres B peut être générée avec cette méthode.

Le nombre d'émetteurs stables créés lors de chaque irradiation a été mesuré a posteriori en PL dans un microscope confocal par Clarisse Fournier. Des centres B individuels sont repérés en marge de la zone d'impact du faisceau d'électrons incidents, ils sont entourés de orange sur la figure VI.13 (a). La figure VI.13 (b) montre un spectre de luminescence de la zone centrale (entourée de rouge), sur un ensemble de centres B créés, et la figure VI.13 (c) la mesure du $g^{(2)}$ d'un centre unique qui confirme l'unicité du centre. L'intensité totale de l'émission d'un centre individuel est évaluée à partir de l'image confocale (cf. [273]), ce qui permet d'estimer le nombre de centres B générés lors de chaque irradiation. A titre d'exemple, il est mesuré à 528 ± 190 sur le spot présenté en figure VI.13 (a).

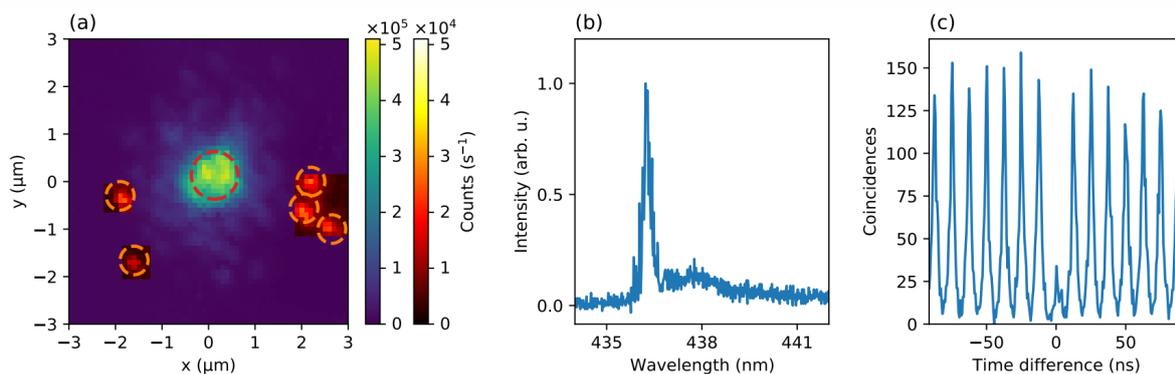


FIGURE VI.13 – (a) Image PL confocale de l'irradiation avec une défocalisation de $1 \mu\text{m}$, qui permet d'identifier un ensemble d'EPU au centre de la zone irradiée, entourée de rouge, et des EPU individuels à proximité, entourés d'orange. (b) Signal PL provenant de la zone centrale. (c) Mesure du $g^{(2)}$ d'un centre unique en marge du spot d'irradiation [273].

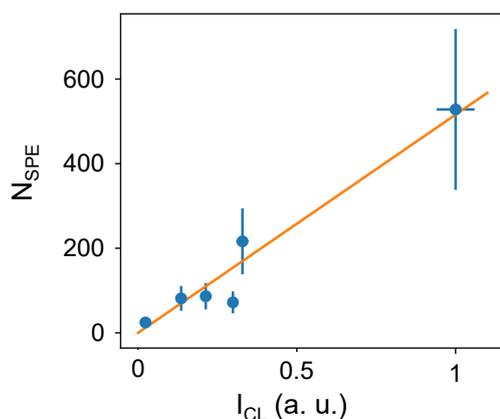


FIGURE VI.14 – Nombre d'EPU générés en fonction de l'intensité CL à la fin des irradiations MEB. En orange : ajustement par une fonction linéaire. Issu de [273].

La figure VI.14 montre le nombre d'EPU mesuré en PL en fonction de l'intensité du signal CL en fin d'irradiation. On observe que la quantité de centres B générés est proportionnelle au signal CL, ce qui démontre que la CL permet un suivi in situ de la fabrication des centres B.

En considérant la taille du faisceau et l'épaisseur de l'échantillon, on en déduit que la densité maximale de centres B générés avec cette méthode est d'environ $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ sur cet échantillon. Par ailleurs, la linéarité entre l'intensité du signal CL et le nombre d'EPU générés nous permet d'évaluer que la dose moyenne pour l'activation d'un centre B individuel est de 4×10^{10} électrons à 15 kV. Ce résultat fournit un moyen pour déterminer a priori le nombre de centres B générés pour une dose donnée.

VI.2.5 Discussion sur le processus d'activation des centres B

Des études réalisées par d'autres groupes ont montré que la présence des centres colorés émettant avec une ZPL à 305nm (voir partie I.4.1) est un prérequis à l'activation des centres B [274]. Nos essais infructueux sur les échantillons APHT, qui ne présentent pas cette luminescence à 305 nm, appuient la conclusion de Gale et al [274]. Par ailleurs, nos expériences ont montré une saturation de la densité d'EPU créés.

Le tout semble indiquer que le centre B est le fruit d'un réarrangement de défauts préexistants induit par l'irradiation électronique. La saturation sur la densité de centres B créés par irradiation MEB serait donc liée à la densité finie des défauts présents avant l'irradiation. De plus, la luminescence de défauts à 305nm est attribuée à une contamination carbone [109], ce qui suggère que le centre B est un complexe atomique contenant du carbone.

VI.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé deux méthodes de fabrication de centres colorés post-synthèse, contrôlée en position, dans des cristaux de hBN. L'implantation N_2^+ a permis de déterminer les doses adéquates pour une fabrication contrôlée de défauts. En revanche, nos études CL et PL semblent montrer que les défauts créés ne sont pas luminescents, même suite à un recuit.

L'irradiation MEB pour sa part permet d'activer des centres colorés émettant à 435 nm (centres B), dont la fabrication peut être suivie in situ par cathodoluminescence, ce qui pourra améliorer le contrôle de leur fabrication et in fine leur intégration dans des dispositifs optiques (guides d'onde, microcavité, ...). Notre étude suggère que l'activation du centre B serait liée à un réarrangement sous faisceau d'électrons de défauts natifs, incluant probablement du carbone, en un complexe luminescent. Les études PL réalisées par Clarisse Fournier ont montré que ce centre coloré est émetteur de photons uniques, et que les photons émis par un centre individuel présentent un certain degré d'indiscernabilité, dévoilant ainsi le potentiel d'application des centres B pour les technologies quantiques.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

Les excitons dans le hBN, à ses surfaces et aux interfaces désorientées

Dans cette thèse, notre objectif était de contribuer à l'avancement des connaissances sur les excitons dans le hBN et dans les hétérostructures de matériaux 2D basés sur le hBN. La perspective de ce travail était de comprendre le potentiel d'application de ce matériau et de faciliter la fabrication de dispositifs par les équipes partenaires du programme européen Flagship Graphene qui finance ce projet de thèse.

Le premier chapitre a présenté l'état de l'art sur le sujet, et mis en relief le rôle clef que jouent les surfaces et les interfaces des matériaux 2D, de leurs parents massifs et de leurs hétérostructures 2D (h2D) sur leurs propriétés. Les interfaces disposent de nombreux degrés de liberté et peuvent être exploitées pour faire émerger de nouveaux effets physiques, ce qui ouvre un champ de recherche, aussi bien fondamentale qu'appliquée, d'une profondeur abyssale.

Avant de pouvoir exploiter les effets excitoniques aux surfaces et aux interfaces, il est nécessaire de maîtriser les dynamiques spatiale et temporelle de l'exciton lors des expériences et dans les dispositifs, afin de pouvoir contrôler les chemins empruntés par les excitons dans les h2D, et de les diriger vers les interfaces de choix. Cependant, les connaissances sur la dynamique de l'exciton du hBN étaient très limitées au début de la thèse.

Cette thèse s'est donc concentrée sur trois problématiques majeures : la dynamique temporelle et spatiale des excitons dans le volume du hBN, l'effet de la surface libre du hBN sur la population d'excitons, et les propriétés des excitons aux interfaces entre deux cristaux de hBN désorientés formant une homostructure hBN-hBN.

Le chapitre 2 a présenté les techniques de montage d'échantillons et d'analyse utilisées dans cette étude. Les analyses ont été principalement effectuées en Cathodoluminescence (CL) et en CL résolue en temps (TRCL), à l'aide d'un dispositif "fait-maison" installé sur le MEB du GEMaC. Ce dispositif permet un contrôle spatial et temporel précis de l'excitation MEB, ce qui est particulièrement adapté à l'étude de la dynamique excitonique. Différents échantillons massifs et homostructures hBN-hBN ont été montés pour étudier le volume, les surfaces et les interfaces. Ces échantillons ont été préparés au LEM et par l'équipe partenaire du LPCNO avec des techniques originales et adaptées à la CL, notamment grâce au dispositif d'assemblage des h2D installé dans la boîte à gants instrumentée du LEM.

Dans le chapitre 3, la dynamique temporelle des excitons dans le volume du hBN a été étudiée sur des échantillons de différentes qualités liées à leur procédé de synthèse. Cette analyse nous a permis de comprendre l'influence des défauts sur la durée de vie de l'exciton et de développer un nouveau protocole de caractérisation des échantillons hBN massifs, basé sur la mesure de la dynamique du déclin de l'exciton libre en TRCL. Cette méthode est désormais utilisée dans le cadre du Flagship Graphene pour comparer la qualité cristalline des échantillons synthétisés par les équipes du projet.

D'un point de vue fondamental, nous avons évalué la durée de vie radiative de l'exciton libre, une donnée intrinsèque du matériau, à 27 ns. Cette valeur est particulièrement faible pour un exciton indirect. Une analyse basée sur la théorie des perturbations du second ordre a montré que la compacité de l'exciton est le principal effet responsable du temps de vie radiatif court et donc de la forte efficacité de la recombinaison radiative de l'exciton libre. Ainsi, la forte efficacité de luminescence du hBN pour un matériau à gap indirect est désormais comprise, ce qui met fin à un débat ouvert depuis plus de dix ans.

Pour l'étude de la dynamique spatiale de l'exciton du hBN, un nouveau protocole expérimental en CL a été présenté au chapitre 4. L'approche développée utilise les recombinaisons excitoniques aux surfaces comme une sonde pour la diffusion des excitons, et permet d'étudier les propriétés de diffusion de l'exciton dans une direction cristalline donnée, ainsi que l'effet de la surface sur la population d'excitons. Une étude théorique a proposé une description analytique simple permettant de décrire les résultats expérimentaux.

Le protocole expérimental a été appliqué à quatre échantillons de hBN fabriqués par différentes méthodes. Les longueurs de diffusion mesurées à température ambiante varient de moins de 5 nm à 570 nm pour les cristaux de meilleure qualité. Une étude à basse température a montré que la diffusivité est limitée par la présence de défauts résiduels dans les cristaux. La diffusivité intrinsèque des excitons libres i.e. limitée par les collisions exciton-phonon, est également déterminée à être strictement supérieure à $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le hBN. Ces données sont essentielles pour contrôler la diffusion des excitons vers les cristaux et les interfaces choisies au sein des h2D à base de hBN.

Une limite basse à la vitesse de recombinaison de surface du hBN a pu être établie à $10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, au niveau des surfaces les plus recombinantes des semiconducteurs classiques. Ce résultat n'était pas spécialement attendu puisque ce matériau ne présente pas de liaisons covalentes non-satisfaites aux surfaces. Il permet cependant de comprendre la faible luminescence des fines couches de hBN [69], et montre que l'efficacité de luminescence des dispositifs optiques à base de hBN peut être fortement dégradée par les effets de surface.

Dans le chapitre 5, nous nous sommes intéressés aux propriétés des excitons aux interfaces entre deux cristaux de hBN désorientés. L'objectif de cette étude était de comprendre un phénomène de luminescence large à 300 nm provenant d'une homostructure hBN-hBN découvert avant ma thèse [44]. Pour ce faire, les résultats sur la dynamique des excitons ont été utilisés pour dimensionner des homostructures hBN-hBN et des conditions d'excitation MEB avec lesquelles l'essentiel des excitons générés par le faisceau d'électrons est transféré vers l'interface hBN-hBN.

Notre étude révèle que la luminescence large à 300 nm est extrêmement robuste, et qu'elle apparaît pour tous les angles supérieurs à quelques degrés, quelle que soit la qualité de l'échantillon. Cette luminescence est attribuée à la désexcitation radiative d'excitons auto-piégés à l'interface, c'est à dire d'excitons qui induisent une déformation de l'interface autour d'eux et dans laquelle ils s'auto piègent. L'hypothèse de l'auto-piégeage est cohérente avec l'ensemble de nos données expérimentales, et permet de comprendre l'intensité, la largeur et le décalage en énergie de l'émission vis-à-vis de celle du volume. Une barrière d'énergie à l'autopiégeage de l'ordre de 10 meV et un potentiel de piégeage de l'interface pour les excitons du volume d'environ 100 meV ont été mis en évidence sur deux homostructures dont

l'angle de rotation est de 11 et 15°. Enfin, le rendement quantique interne de la bande de luminescence à 300 nm due aux excitons auto-piégés est mesuré proche de l'unité pour les angles de rotation d'environ 30°.

Le fort caractère ionique et la compacité de l'exciton du hBN favorisent grandement son auto-piégeage, pourtant ce phénomène ne se produit pas dans un cristal exempt de défauts. La rupture de la symétrie de l'empilement au niveau des interfaces fortement désorientées et de certains défauts structuraux redistribue localement le paysage de charge, ce qui pourrait se traduire par une augmentation de l'interaction exciton-réseau. De plus, les interfaces fortement désorientées sont peu structurées ce qui pourrait augmenter leur capacité à être déformées autour d'un exciton. Cependant, l'origine fine de l'apparition d'excitons auto-piégés aux interfaces de grands angles reste à comprendre. Est-ce lié à une modification des propriétés "mécaniques" de l'interface aux grands angles qui faciliterait la mobilité des sites atomiques autour des excitons? Ou bien est-ce dû à un couplage particulièrement fort entre l'exciton et les déformations de réseau aux grands angles? Ou encore est-ce lié aux propriétés de l'exciton aux interfaces fortement désorientées?

En dehors du phénomène d'auto-piégeage, la dynamique de l'exciton est grandement modifiée au niveau des interfaces, avec des temps caractéristiques observés à plusieurs μs à 300 K, soit près de 1000 fois plus longs que dans le volume. Il est intéressant de noter que cette dynamique est facilement contrôlable en ajustant l'angle de rotation des structures.

Nos résultats sur les excitons du hBN ouvrent de nouvelles perspectives, aussi bien en termes de recherches fondamentales que de recherches appliquées.

En raison des effets de surface mis en évidence dans ce travail, il est difficile de séparer l'impact des défauts de celui de la surface sur les propriétés de luminescence des fines couches de hBN. Par conséquent, il n'est pas possible d'utiliser les mesures d'IQE ou de temps de vie de l'exciton pour caractériser la qualité globale de ces couches de la même manière que pour les cristaux massifs de hBN. Ainsi, pour remédier à cette limitation, il serait nécessaire de comprendre plus quantitativement les effets de surface en mesurant la vitesse de recombinaison de surface, pour laquelle seule une borne inférieure a été identifiée dans le chapitre 4. Une fois bien caractérisée la vitesse de surface, il pourrait être alors possible de comparer les densités de défauts des échantillons massifs (HPHT, APHT, PDC ...), à celles des films fins synthétisés par exemple par CVD ou MBE.

Des études TRCL à faible tension d'accélération ont été menées au cours de cette thèse afin de mesurer la vitesse de recombinaison de surface. Cependant, ces résultats n'en fournissent qu'une limite inférieure et ne sont pas plus informatifs que ceux obtenus au chapitre 4. Une piste serait d'étudier quantitativement l'efficacité quantique interne (IQE) des excitons libres sur des couches de hBN suspendues (présentant deux interfaces hBN-air) sur la plage d'épaisseurs où l'IQE est mesurable (du cristal massif jusqu'à une dizaine de couches atomiques), et de modéliser la chute de l'IQE due aux effets de surface à l'aide d'équations de diffusion prenant en compte la vitesse de recombinaison aux surfaces. Pour éviter d'être affecté par des densités de défauts variables d'un cristal exfolié à un autre, une étude statistique sur un grand nombre d'échantillons serait nécessaire.

Ensuite, pour éviter les recombinaisons excitoniques aux surfaces, se pose la question de la passivation du hBN. Le challenge de la passivation du hBN est de taille, du fait d'une part, de son hybridation sp^2 en raison de laquelle il n'interagit que peu avec le matériau de passivation, et d'autre part, de son gap extrêmement élevé de 6.25 eV. Est-ce que les techniques classiques de passivation, avec par exemple un dépôt d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou d'oxyde de Silicium (SiO_2) pourraient fonctionner? Une passivation efficace de la surface du hBN serait déterminante pour

étudier les excitons dans les fines couches de hBN et permettrait probablement d'augmenter la luminescence de la monocouche, et donc de simplifier son étude en PL et en CL. La passivation du hBN serait également précieuse pour la fabrication de dispositifs optiques UV à base de hBN, qui ne subiraient pas de pertes de rendement liées aux surfaces. Il est possible qu'une passivation efficace de la surface du hBN déclenche des intérêts industriels, ce qui placerait cette perspective dans un contexte de dépôts de brevets.

Du fait de sa forte anisotropie (voir partie I.2.3), l'exciton du hBN présente sans doute une diffusivité anisotrope. Pour l'instant, seule la diffusion hors du plan a été observée et quantifiée dans ce travail, mais des études expérimentales pourraient être menées pour étudier la diffusion dans le plan et déterminer expérimentalement l'anisotropie de la diffusion.

Il est tentant d'essayer d'appliquer le protocole développé au chapitre 4 à la mesure de la diffusion latérale du hBN mais pour cela il est nécessaire de disposer d'une surface perpendiculaire aux plans atomiques. Cette interface pourrait alors être exploitée comme une sonde pour la diffusion de l'exciton lors d'expérience où l'excitation MEB se ferait sur la tranche d'un échantillon hBN massif. Des tentatives infructueuses de clivage mécanique ont été effectuées pour réaliser une telle interface. Une gravure FIB aurait-elle plus de succès? Une autre méthode serait d'exploiter la caméra CCD du dispositif CL pour observer l'élargissement spatial de l'émission des excitons libres par rapport au volume de l'excitation. Des premiers essais en ce sens ont été réalisés, mais sans succès.

L'auto-piégeage des excitons aux interfaces hBN-hBN désorientées est le fruit d'un couplage entre les modes de déformation du réseau et l'exciton. Davantage d'études théoriques impliquant les effets excitoniques pourraient permettre de mieux comprendre l'origine de l'auto-piégeage aux interfaces. De plus, les résultats de la littérature sur la stabilité des empilements présentés dans la partie V.4.1 indiquent que les bicouches de BN sont moins stables lorsqu'elles sont désorientées, ce qui suggère une possible diminution du couplage "mécanique" entre les deux couches atomiques. La rigidité du cristal est-elle plus faible au niveau de l'interface? Serait-ce à l'origine de la déformation du réseau autour des excitons à l'interface, i.e. de l'auto-piégeage des excitons à l'interface?

Les études CL présentées dans ce travail ont été affectées par des fortes interférences de type Fabry-Pérot liées aux fines couches utilisées. Pour s'affranchir de leurs effets, une possibilité serait d'étudier des homostructures composées d'un cristal fin posé sur un cristal massif épais de plusieurs dizaines de μm . De telles structures ont été réalisées au cours de la thèse avec les techniques de transfert habituelles dans la boîte à gants du LEM, mais elles n'ont pas encore été étudiées. Les études CL sur ces structures permettraient d'évaluer plus quantitativement l'impact de l'angle et de la température sur les propriétés de l'émission des excitons autopiégés à 300 nm, et ainsi de mieux comprendre ses caractéristiques.

Dans les films de nitrure de bore synthétisés par des techniques CVD ou MBE, qui sont très recherchés pour la fabrication de dispositifs en raison de leur capacité à être produits sur de grandes surfaces, les excitons libres ne sont pas observés. Cela résulte des effets de surface intenses inhérents à la fine épaisseur des couches et aux densités de défauts en jeu. A défaut de pouvoir exploiter les excitons libres des échantillons CVD pour des dispositifs optiques, qu'en est-il des excitons auto-piégés? L'auto-piégeage localise l'exciton et limite ainsi sa diffusion vers une surface non radiative ou vers d'autres défauts. La fabrication d'homostructures hBN-hBN désorientés à partir d'échantillons CVD, très accessible avec les techniques de transfert habituelles de ces matériaux, pourrait répondre à cette problématique, et potentiellement aboutir à des dispositifs tests exploitant les excitons auto-piégés aux interfaces hBN-hBN. Les excitons auto-piégés du hBN ont un potentiel d'application pour les sources de lumière UV. Pour les utiliser, les h2D ont un atout de poids qui est la capacité à jouer sur les propriétés des excitons auto-piégés aux interfaces via la géométrie des assemblages.

Le chapitre 5 a également mis en évidence que les excitons accumulés à l'interface X_{2D} (non auto-piégés) sont situés environ 100 meV en dessous de l'exciton indirect du volume du hBN, et qu'ils sont très peu brillants, voire noirs. La recherche de leur signature en luminescence à température ambiante, serait probablement parasitée par l'émission intense de l'exciton libre du volume qui s'étend entre 205 et 250 nm (voir figure I.12). Cette émission est attendue dans la gamme d'énergie d'émission de la bande de défauts D (voir partie I.4.1) qui est le fruit de la recombinaison radiative d'excitons piégés sur des défauts structuraux [61] et qui est difficilement visible à température ambiante [275]. Des études CL plus poussées à température cryogénique seraient nécessaires pour s'affranchir de l'élargissement thermique des bandes et permettre de distinguer l'éventuelle émission de X_{2D} de la luminescence de l'exciton indirect du volume, comme cela a été fait pour l'exciton du surface sur les fines couches de hBN et les raies D [69] [275]. Par exemple, on pourrait rechercher si l'émission d'une raie d'émission peu profonde sous le gap optique est corrélée spatialement avec la présence de l'interface hBN-hBN, auquel cas elle serait probablement liée à la recombinaison radiative de X_{2D} .

Fabrication de centres colorés dans le hBN

Dans le dernier volet de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la fabrication contrôlée de centres colorés dans le hBN, au sein d'une collaboration avec l'équipe OEN du GEMaC. Une implantation N_2^+ , réalisée au laboratoire LUMIN, nous a permis de déterminer les doses adéquates pour une fabrication contrôlée de défauts. En revanche, les défauts créés ne semblent pas luminescents, même suite à un recuit. Des irradiations électroniques réalisées sur le MEB du GEMaC ont permis d'activer des centres colorés émettant à 435 nm (centres B), dont la fabrication peut être suivie in situ par cathodoluminescence pour permettre leur intégration contrôlée dans des dispositifs. L'activation du centre B serait liée à un réarrangement sous faisceau d'électrons de défauts natifs, incluant probablement du carbone, en un complexe luminescent. Les études PL réalisées par Clarisse Fournier ont montré que ce centre coloré est émetteur de photons uniques, et que les photons émis par un centre individuel sont à même d'interférer deux à deux, dévoilant ainsi le potentiel d'application des centres B pour les technologies quantiques.

Le suivi in-situ en CL de la fabrication des centres B a été réalisé par spectroscopie en utilisant le réseau de diffraction et la caméra CCD. Afin d'améliorer la sensibilité de la détection, le suivi pourrait se faire en utilisant un filtre passe bande étroit centré sur l'émission du centre B ainsi qu'un photomultiplicateur capable de détecter des photons uniques. Un tel suivi in situ serait-il capable de détecter l'activation d'un centre B individuel? La détection serait-elle plus efficace à basse température avec une bande zéro-phonon qui y serait plus fine?

Une autre perspective serait de réaliser d'autres types d'implantation pour essayer de créer de nouveaux centres colorés luminescents. Par exemple avec d'autres ions, ou avec d'autres conditions d'implantation.

COMMUNICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL

Articles

- "Surface recombinations and out of plane diffusivity of free excitons in hexagonal Boron Nitride", S. Roux, C. Arnold, E. Carré, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Loiseau et J. Barjon, en préparation (2023)
- "Two-photon interference from a quantum emitter in hexagonal boron nitride", C. Fournier, S. Roux, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Buil, J. Barjon, J.-P. Hermier et A. Delteil, accepté pour publication dans Physical Review Applied (2023)
- "Cathodoluminescence monitoring of quantum emitter activation in hexagonal boron nitride", S. Roux, C. Fournier, K. Watanabe, T. Taniguchi, J.-P. Hermier, J. Barjon and A. Delteil, Applied Physics Letters 121, 184002 (2022)
- "From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures", C. Maestre, Y. Li, V. Garnier, P. Steyer, S. Roux, A. Plaud, A. Loiseau, J. Barjon, L. Ren, C. Robert, B. Han, X. Marie, C. Journet and B. Toury, 2D Materials 9, 3, 035008 (2022)
- "Radiative lifetime of free excitons in hexagonal boron nitride", S. Roux, C. Arnold, F. Paleari, L. Sponza, E. Janzen, J. H. Edgar, B. Toury, C. Journet, V. Garnier, P. Steyer, T. Taniguchi, K. Watanabe, F. Ducastelle, A. Loiseau, and J. Barjon, Physical Review B 104, L161203 (2021)
- "Position-controlled quantum emitters with reproducible emission wavelength in hexagonal boron nitride", C. Fournier, A. Plaud, S. Roux, A. Pierret, M. Rosticher, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Buil, X. Quélin, J. Barjon, J.-P. Hermier and A. Delteil, Nature Communications 12, 3779 (2021)

Oraux

- "Self-trapped excitons in twisted hBN homostructures", S. Roux, C. Arnold, E. Carré, L. Ren, C. Robert, X. Marie, A. Loiseau and J. Barjon, Journées de la matière condensée - JMC2022, à Lyon du 22 au 26 août 2022
- "Radiative lifetime of free excitons in hexagonal boron nitride", S. Roux, C. Arnold, F. Paleari, L. Sponza, F. Ducastelle, A. Loiseau and J. Barjon, colloque annuel du GDR HOWDI, à Dourdan du 9 au 13 mai 2022

- "Out-of-plane diffusion of exciton in hexagonal Boron Nitride at 300 K", S. Roux, C. Arnold, A. Loiseau et J. Barjon, Workshop "Graphene Flagship Core 3 - WP3 Enabling Materials Meeting", tenu en ligne du 14 au 17 février 2022
- "Latest advances of optical properties of hBN", S. Roux, C. Arnold, A. Loiseau et J. Barjon, Workshop "Graphene Flagship Core 3 - WP3 Enabling Materials Meeting", tenu en ligne du 8 au 11 février 2021

Posters

- "Self-trapped excitons in twisted hBN homostructures", S. Roux, C. Arnold, E. Carré, L. Ren, C. Robert, X. Marie, A. Loiseau and J. Barjon, colloque annuel du GDR HOWDI, à Dourdan du 9 au 13 mai 2022
- "Radiative lifetime of free excitons in hexagonal boron nitride", S. Roux, C. Arnold, F. Paleari, L. Sponza, F. Ducastelle, A. Loiseau and J. Barjon, 11ème édition de la Graphene Conference, à Grenoble du 26 au 29 octobre 2021

BIBLIOGRAPHIE

- [1] European Commission, Entrepreneurship Directorate-General for Internal Market, Industry, SMEs, S Bobba, S Carrara, J Huisman, F Mathieux, and C Pavel. *Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU : a foresight study*. Publications Office, 2020. doi : doi/10.2873/58081. 1
- [2] European Commission, Joint Research Centre, S Carrara, S Bobba, D Blagoeva, P Alves Dias, A Cavalli, K Georgitzikis, M Grohol, A Itul, T Kuzov, C Latunussa, L Lyons, G Malano, T Maury, Á Prior Arce, J Somers, T Telsnig, C Veeh, D Wittmer, C Black, D Pennington, and M Christou. *Supply chain analysis and material demand forecast in strategic technologies and sectors in the EU : a foresight study*. Publications Office of the European Union, 2023. doi : doi/10.2760/386650. 1
- [3] Guillaume Pitron, Samuel Delpeuch, and Mathilde Salin. La guerre des métaux rares. *Regards croisés sur l'économie*, 25(2) :212–219, 2020. 1
- [4] The Worldwide Governance Indicators (WGI) project. Selon la définition donnée par le projet "worldwide governance indicators". URL <http://info.worldbank.org/governance/wgi/>. 1
- [5] European Commission. D'après une communication de la commission européenne. (COM(2019)640 final). 1
- [6] 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, 2004. doi : <https://doi.org/10.1126/science.1102896>. 2, 7, 8, 32, 73
- [7] WH Balmain. Xlvi. observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21(138) :270–277, 1842. doi : <https://doi.org/10.1080/14786444208621545>. 6
- [8] H Koga, Y Nakamura, Masahiko Watanabe, and T Yoshida. Molecular dynamics study of deposition mechanism of cubic boron nitride. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2(2) :349–356, 2001. doi : [https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(01\)00011-0](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(01)00011-0). 6

- [9] Li Song, Lijie Ci, Hao Lu, Pavel B Sorokin, Chuanhong Jin, Jie Ni, Alexander G Kvashnin, Dmitry G Kvashnin, Jun Lou, Boris I Yakobson, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano letters*, 10(8) :3209–3215, 2010. doi : <https://doi.org/10.1021/nl1022139>. 7, 8
- [10] D Pacile, JC Meyer, C. O. Girit, and AJAPL Zettl. The two-dimensional phase of boron nitride : Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Applied Physics Letters*, 92(13) :133107, 2008. doi : <https://doi.org/10.1063/1.2903702>. 7, 8
- [11] Angel Rubio, Jennifer L Corkill, and Marvin L Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Physical Review B*, 49(7) :5081, 1994. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5081>. 7
- [12] Nasreen G Chopra, RJ Luyken, K Cherrey, Vincent H Crespi, Marvin L Cohen, Steven G Louie, and A Zettl. Boron nitride nanotubes. *science*, 269(5226) :966–967, 1995. doi : <https://doi.org/10.1126/science.269.5226.966>. 7
- [13] A Loiseau, F Willaime, N Démoncy, G Hug, and H Pascard. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Physical review letters*, 76(25) :4737, 1996. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4737>. 7
- [14] Takeo Oku, Takanori Hirano, Masaki Kuno, Takafumi Kusunose, Koichi Niihara, and Katsuaki Suga. Synthesis, atomic structures and properties of carbon and boron nitride fullerene materials. *Materials Science and Engineering : B*, 74(1-3) :206–217, 2000. doi : [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00563-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00563-2). 7
- [15] Vladimir V Pokropivny, Valery V Skorokhod, Galina S Oleinik, Alexander V Kurdyumov, Tamara S Bartnitskaya, Alex V Pokropivny, Alexander G Sisonyuk, and Dmitry M Sheichenko. Boron nitride analogs of fullerenes (the fulborenes), nanotubes, and fullerites (the fulborenes). *Journal of Solid State Chemistry*, 154(1) :214–222, 2000. doi : <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8838>. 7
- [16] Amir Pakdel, Chunyi Zhi, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. *Materials Today*, 15(6) :256–265, 2012. doi : [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70116-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70116-5). 7
- [17] Ed Gerstner. Nobel prize 2010 : Andre geim & konstantin novoselov. *Nature Physics*, 6(11) :836–836, 2010. doi : <https://doi.org/10.1038/nphys1836>. 7
- [18] Han Liu, Adam T Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, David Tomanek, and Peide D Ye. Phosphorene : an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano*, 8(4) :4033–4041, 2014. doi : <https://doi.org/10.1021/nn501226z>. 8
- [19] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F Heinz. Atomically thin mos2 : a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 105(13) :136805, 2010. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>. 8, 18
- [20] Sefaattin Tongay, Jian Zhou, Can Ataca, Kelvin Lo, Tyler S Matthews, Jingbo Li, Jeffrey C Grossman, and Junqiao Wu. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2d semiconductors : Mose2 versus mos2. *Nano letters*, 12(11) :5576–5580, 2012. doi : <https://doi.org/10.1021/nl302584w>. 8

- [21] Philipp Tonndorf, Robert Schmidt, Philipp Bottger, Xiao Zhang, Janna Borner, Andreas Liebig, Manfred Albrecht, Christian Kloc, Ovidiu Gordan, Dietrich RT Zahn, et al. Photoluminescence emission and raman response of monolayer mos₂, mose₂, and wse₂. *Optics express*, 21(4) :4908–4916, 2013. doi : <https://doi.org/10.1364/OE.21.004908>. 8, 18
- [22] Cheng-Tai Kuo, Michael Neumann, Karuppanan Balamurugan, Hyun Ju Park, Soonmin Kang, Hung Wei Shiu, Jin Hyoun Kang, Byung Hee Hong, Moonup Han, Tae Won Noh, et al. Exfoliation and raman spectroscopic fingerprint of few-layer nips₃ van der waals crystals. *Scientific reports*, 6(1) :1–10, 2016. doi : <https://doi.org/10.1038/srep20904>. 8
- [23] Jae-Ung Lee, Sungmin Lee, Ji Hoon Ryoo, Soonmin Kang, Tae Yun Kim, Pilkwang Kim, Cheol-Hwan Park, Je-Geun Park, and Hyeonsik Cheong. Ising-type magnetic ordering in atomically thin feps₃. *Nano letters*, 16(12) :7433–7438, 2016. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03052>. 8
- [24] Yuan Liu, Nathan O Weiss, Xidong Duan, Hung-Chieh Cheng, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Van der waals heterostructures and devices. *Nature Reviews Materials*, 1(9) :1–17, 2016. doi : <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>. 8
- [25] Yuyan Shao, Jun Wang, Hong Wu, Jun Liu, Ilhan A Aksay, and Yuehe Lin. Graphene based electrochemical sensors and biosensors : a review. *Electroanalysis : An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 22(10) :1027–1036, 2010. doi : <https://doi.org/10.1002/elan.200900571>. 8
- [26] Ying Wang, Yuyan Shao, Dean W Matson, Jinghong Li, and Yuehe Lin. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS nano*, 4(4) :1790–1798, 2010. doi : <https://doi.org/10.1021/nn100315s>. 8, 10
- [27] AN Vamivakas, Y Zhao, S Falt, A Badolato, JM Taylor, and M Atature. Nanoscale optical electrometer. *Physical Review Letters*, 107(16) :166802, 2011. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.166802>. 8, 23
- [28] Oriol Lopez-Sanchez, Dominik Lembke, Metin Kayci, Aleksandra Radenovic, and Andras Kis. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer mos₂. *Nature nanotechnology*, 8(7) :497–501, 2013. doi : <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.100>. 8
- [29] Andreas Pospischil, Marco M Furchi, and Thomas Mueller. Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p–n diode. *Nature nanotechnology*, 9(4) :257–261, 2014. doi : <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.14>. 8
- [30] Xiaohan Wu, Ruijing Ge, Po-An Chen, Harry Chou, Zhepeng Zhang, Yanfeng Zhang, Sanjay Banerjee, Meng-Hsueh Chiang, Jack C Lee, and Deji Akinwande. Thinnest nonvolatile memory based on monolayer h-bn. *Advanced Materials*, 31(15) :1806790, 2019. doi : <https://doi.org/10.1002/adma.201806790>. 8
- [31] John R Schaibley, Hongyi Yu, Genevieve Clark, Pasqual Rivera, Jason S Ross, Kyle L Seyler, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Valleytronics in 2d materials. *Nature Reviews Materials*, 1(11) :1–15, 2016. doi : <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>. 8
- [32] Dmitrii Unuchek, Alberto Ciarrocchi, Ahmet Avsar, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Andras Kis. Room-temperature electrical control of exciton flux in a van der waals heterostructure. *Nature*, 560(7718) :340–344, 2018. doi : <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0357-y>. 8, 25

- [33] S Bagchi, HT Johnson, and HB Chew. Rotational stability of twisted bilayer graphene. *Physical Review B*, 101(5):054109, 2020. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.054109>. 9
- [34] Rebeca Ribeiro-Palau, Changjian Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, James Hone, and Cory R Dean. Twistable electronics with dynamically rotatable heterostructures. *Science*, 361(6403):690–693, 2018. doi : <https://doi.org/10.1126/science.aat6981>. 9
- [35] Yuan Cao, Valla Fatemi, Shiang Fang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, and Pablo Jarillo-Herrero. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 556(7699):43–50, 2018. doi : <https://doi.org/10.1038/nature26160>. 9
- [36] Cory R Dean, Andrea F Young, Inanc Meric, Chris Lee, Lei Wang, Sebastian Sorgenfrei, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Phillip Kim, Kenneth L Shepard, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10):722–726, 2010. doi : <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.172>. 10
- [37] Fabian Cadiz, Emmanuel Courtade, Cédric Robert, Gang Wang, Yuxia Shen, Hui Cai, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Helene Carrere, Delphine Lagarde, et al. Excitonic linewidth approaching the homogeneous limit in mos2-based van der waals heterostructures. *Physical Review X*, 7(2):021026, 2017. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.021026>. 10, 24
- [38] Denis A Bandurin, Anastasia V Tyurnina, Geliang L Yu, Artem Mishchenko, Viktor Zolyomi, Sergey V Morozov, Roshan Krishna Kumar, Roman V Gorbachev, Zakhar R Kudrynskiy, Sergio Pezzini, et al. High electron mobility, quantum hall effect and anomalous optical response in atomically thin inse. *Nature nanotechnology*, 12(3):223–227, 2017. doi : <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.242>. 10
- [39] Himani Arora, Younghun Jung, Tommaso Venanzi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, René Hubner, Harald Schneider, Manfred Helm, James C Hone, and Artur Erbe. Effective hexagonal boron nitride passivation of few-layered inse and gase to enhance their electronic and optical properties. *ACS applied materials & interfaces*, 11(46):43480–43487, 2019. doi : <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13442>. 10
- [40] Bevin Huang, Genevieve Clark, Dahlia R Klein, David MacNeill, Efrén Navarro-Moratalla, Kyle L Seyler, Nathan Wilson, Michael A McGuire, David H Cobden, Di Xiao, et al. Electrical control of 2d magnetism in bilayer cri3. *Nature nanotechnology*, 13(7):544–548, 2018. doi : <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0121-3>. 10
- [41] Hyun Ho Kim, Bowen Yang, Siwen Li, Shengwei Jiang, Chenhao Jin, Zui Tao, George Nichols, Francois Sfgakis, Shazhou Zhong, Chenghe Li, et al. Evolution of interlayer and intralayer magnetism in three atomically thin chromium trihalides. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(23):11131–11136, 2019. doi : <https://doi.org/10.1073/pnas.1902100116>. 10
- [42] Etienne Carré. *Propriétés optiques du phosphore noir : du cristal massif aux couches atomiques*. PhD thesis, 2022. URL <https://www.theses.fr/s221146>. 10, 24
- [43] RV Gorbachev, AK Geim, MI Katsnelson, KS Novoselov, T Tudorovskiy, IV Grigorieva, AH MacDonald, SV Morozov, K Watanabe, T Taniguchi, et al. Strong coulomb drag and broken symmetry in double-layer graphene. *Nature Physics*, 8(12):896–901, 2012. doi : <https://doi.org/10.1038/nphys2441>. 10
- [44] A. Plaud. *Excitons dans le nitrure de bore lamellaire : étude des phases hexagonale, rhomboédrique et d'hétérostructures 2D*. PhD thesis, 2020. URL <https://theses.hal.science/tel-03341550>. 10, 15, 16, 25, 72, 82, 91, 106

- [45] Jacov Frenkel. On the transformation of light into heat in solids. i. *Physical Review*, 37(1) :17, 1931. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.17>. 10
- [46] Go Dresselhaus. Effective mass approximation for excitons. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1(1-2) : 14–22, 1956. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(56\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(56)90004-X). 11
- [47] RJ Elliott. Intensity of optical absorption by excitons. *Physical Review*, 108(6) :1384, 1957. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1384>. 11, 50
- [48] Gregory H Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Physical Review*, 52(3) : 191, 1937. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.191>. 11
- [49] R Taylor and CA Coulson. Studies in graphite and related compounds iii : Electronic band structure in boron nitride. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(10) :834, 1952. doi : <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/10/307>. 11
- [50] Kanetake Ariyama and Shoichi Mase. Electronic structure of graphite and boron nitride. *Progress of Theoretical Physics*, 12(2) :244–246, 1954. doi : <https://doi.org/10.1143/PTP.12.244>. 11
- [51] A Catellani, M Posternak, A Baldereschi, HJF Jansen, and Arthur J Freeman. Electronic interlayer states in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 32(10) :6997, 1985. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.6997>. 12
- [52] Lars Hedin. New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*, 139(3A) :A796, 1965. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796>. 12
- [53] B Arnaud, S Lebègue, P Rabiller, and M Alouani. Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride. *Physical review letters*, 96(2) :026402, 2006. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.026402>. 12, 23
- [54] Ludger Wirtz, Andrea Marini, Myrta Gruning, and Angel Rubio. Excitonic effects in optical absorption and electron-energy loss spectra of hexagonal boron nitride. *arXiv preprint cond-mat/0508421*, 2005. doi : <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0508421>. 12, 23
- [55] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, 3(6) :404–409, 2004. doi : <https://doi.org/10.1038/nmat1134>. 12, 28
- [56] Takashi Taniguchi and Kenji Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using ba–bn solvent. *Journal of crystal growth*, 303(2) :525–529, 2007. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.12.061>. 12, 21, 28, 68
- [57] Phuong Vuong. *Optical spectroscopy of boron nitride heterostructures*. PhD thesis, 2018. URL <https://theses.hal.science/tel-02152566/>. 12
- [58] G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics*, 10 :262–266, 2016. doi : <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>. 13
- [59] Lorenzo Sponza, Hakim Amara, Francois Ducastelle, Annick Loiseau, and Claudio Attaccalite. Exciton interference in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 97(7) :075121, 2018. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.075121>. 13

- [60] Léonard Schué, Lorenzo Sponza, Alexandre Plaud, Hakima Bensalah, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, François Ducastelle, Annick Loiseau, and Julien Barjon. Bright luminescence from indirect and strongly bound excitons in h-bn. *Physical review letters*, 122(6) :067401, 2019. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.067401>. 13, 14, 16, 22, 23, 37, 46, 47, 51, 58, 59, 64, 65
- [61] Léonard Schué, Ingrid Stenger, Frédéric Fossard, Annick Loiseau, and Julien Barjon. Characterization methods dedicated to nanometer-thick hbn layers. *2D Materials*, 4(1) :015028, 2017. doi : <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015028>. 13, 20, 22, 109
- [62] Fulvio Paleari. *First-principles approaches to the description of indirect absorption and luminescence spectroscopy : exciton-phonon coupling in hexagonal boron nitride*. PhD thesis, 2019. URL <http://hdl.handle.net/10993/41058>. 13, 14
- [63] Claudio Attaccalite, Myrta Gruning, Hakim Amara, Sylvain Latil, and François Ducastelle. Two-photon absorption in two-dimensional materials : The case of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 98(16) :165126, 2018. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.165126>. 14
- [64] Alexandre Plaud, Léonard Schué, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, F. Fossard, F. Ducastelle, A. Loiseau, and J. Barjon. Exciton-exciton annihilation in hbn. *Applied Physics Letters*, 114(23) :232103, 2019. doi : <https://doi.org/10.1063/1.5090218>. 14, 15
- [65] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kenta Miya, Yoshitaka Sato, Kazuhito Nakamura, Takahiro Niiyama, and Masateru Taniguchi. Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application - fluorescence properties of hbn single-crystal powder. *Diamond and related materials*, 20(5-6) :849–852, 2011. doi : <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.04.002>. 15
- [66] X. K. Cao, B. Clubine, J. H. Edgar, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Two-dimensional excitons in three-dimensional hexagonal boron nitride. *Applied physics letters*, 103(19) :191106, 2013. doi : <https://doi.org/10.1063/1.4829026>. 15
- [67] Guillaume Cassabois, Pierre Valvin, and Bernard Gil. Intervalley scattering in hexagonal boron nitride. *Physical review B*, 93(3) :035207, 2016. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.035207>. 15
- [68] Fulvio Paleari, Thomas Galvani, Hakim Amara, François Ducastelle, Alejandro Molina-Sánchez, and Ludger Wirtz. Excitons in few-layer hexagonal boron nitride : Davydov splitting and surface localization. *2D Materials*, 5(4) :045017, 2018. doi : <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aad586>. 16, 17, 65
- [69] Léonard Schué, Bruno Berini, Andreas C Betz, Bernard Plaçais, François Ducastelle, Julien Barjon, and Annick Loiseau. Dimensionality effects on the luminescence properties of hbn. *Nanoscale*, 8(13) :6986–6993, 2016. doi : <https://doi.org/10.1039/C6NR01253A>. 16, 17, 65, 69, 106, 109
- [70] Léonard Schue. *Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp^2 : des cristaux massifs aux feuillets atomiques*. PhD thesis, Université Paris Saclay (COMUE), 2017. 16, 38, 39, 40
- [71] Xavier Blase, Angel Rubio, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Physical review B*, 51(11) :6868, 1995. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6868>. 17

- [72] Ludger Wirtz and Angel Rubio. Optical and vibrational properties of boron nitride nanotubes. *BCN nanotubes and related nanostructures*, pages 105–148, 2009. doi : https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0086-9_5. 17
- [73] RM Ribeiro and NMR Peres. Stability of boron nitride bilayers : Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description. *Physical Review B*, 83(23) :235312, 2011. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235312>. 17
- [74] Natalia Berseneva, Andris Gulans, Arkady V Krasheninnikov, and Risto M Nieminen. Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations. *Physical Review B*, 87(3) :035404, 2013. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035404>. 17
- [75] Thomas Galvani, Fulvio Paleari, Henrique PC Miranda, Alejandro Molina-Sánchez, Ludger Wirtz, Sylvain Latil, Hakim Amara, and François Ducastelle. Excitons in boron nitride single layer. *Physical Review B*, 94(12) :125303, 2016. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125303>. 17
- [76] Darshana Wickramaratne, Leigh Weston, and Chris G Van de Walle. Monolayer to bulk properties of hexagonal boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(44) :25524–25529, 2018. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09087>. 17
- [77] Ludger Wirtz, Andrea Marini, and Angel Rubio. Excitons in boron nitride nanotubes : dimensionality effects. *Physical review letters*, 96(12) :126104, 2006. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.126104>. 17, 23
- [78] Chunhao Guo, Junqing Xu, and Yuan Ping. Substrate effect on excitonic shift and radiative lifetime of two-dimensional materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 33(23) :234001, 2021. doi : <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abeacf>. 17
- [79] Christine Elias, Pierre Valvin, Thomas Pelini, A Summerfield, CJ Mellor, TS Cheng, L Eaves, CT Foxon, PH Beton, SV Novikov, et al. Direct band-gap crossover in epitaxial monolayer boron nitride. *Nature communications*, 10(1) :2639, 2019. doi : <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10610-5>. 17
- [80] Adrien Rousseau, Lei Ren, Alrik Durand, Pierre Valvin, Bernard Gil, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Bernhard Urbaszek, Xavier Marie, Cédric Robert, et al. Monolayer boron nitride : Hyperspectral imaging in the deep ultraviolet. *Nano Letters*, 21(23) :10133–10138, 2021. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02531>. 17
- [81] Yi Zhang, Tay-Rong Chang, Bo Zhou, Yong-Tao Cui, Hao Yan, Zhongkai Liu, Felix Schmitt, James Lee, Rob Moore, Yulin Chen, et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial mose2. *Nature nanotechnology*, 9(2) :111–115, 2014. doi : <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.277>. 18
- [82] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano letters*, 10(4) :1271–1275, 2010. doi : <https://doi.org/10.1021/nl903868w>. 18
- [83] Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Lei qiang Chu, Minglin Toh, Christian Kloc, Ping-Heng Tan, and Goki Eda. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of ws2 and wse2. *ACS nano*, 7(1) :791–797, 2013. doi : <https://doi.org/10.1021/nn305275h>. 18
- [84] Annamraju Kasi Viswanath. Surface and interfacial recombination in semiconductors. *Handbook of surfaces and interfaces of materials*, 1 :217–284, 2001. 18

- [85] DD Nolte. Surface recombination, free-carrier saturation, and dangling bonds in inp and gaas. *Solid-state electronics*, 33(2) :295–298, 1990. doi : [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(90\)90169-F](https://doi.org/10.1016/0038-1101(90)90169-F). 18
- [86] L Jastrzebski, J Lagowski, and HC Gatos. Application of scanning electron microscopy to determination of surface recombination velocity : Gaas. *Applied Physics Letters*, 27(10) :537–539, 1975. doi : <https://doi.org/10.1063/1.88276>. 18, 65
- [87] DJ Fitzgerald and AS Grove. Surface recombination in semiconductors. *Surface Science*, 9(2) :347–369, 1968. doi : [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(68\)90182-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(68)90182-9). 18
- [88] Martin Kozák, František Trojánek, and Petr Malý. Large prolongation of free-exciton photoluminescence decay in diamond by two-photon excitation. *Optics Letters*, 37(11) :2049–2051, 2012. doi : <https://doi.org/10.1364/OL.37.002049>. 18, 65
- [89] JWP Hsu, CC Bahr, A Vom Felde, SW Downey, GS Higashi, and MJ Cardillo. Si (111)(7× 7) dangling bond contribution to surface recombination. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(4) :985–989, 1992. doi : <https://doi.org/10.1116/1.577891>. 18
- [90] L Torsi, A Dodabalapur, LJ Rothberg, AWP Fung, and HE Katz. Intrinsic transport properties and performance limits of organic field-effect transistors. *Science*, 272(5267) :1462–1464, 1996. doi : <https://doi.org/10.1126/science.272.5267.1462>. 19
- [91] MW Wu and EM Conwell. Transport in α -sexithiophene films. *Chemical Physics Letters*, 266(3-4) :363–367, 1997. doi : [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00022-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00022-5). 19
- [92] Th Holstein. Studies of polaron motion : Part ii. the “small” polaron. *Annals of physics*, 8(3) :343–389, 1959. doi : [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(59\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)90003-X). 19
- [93] VM Kenkre, John D Andersen, DH Dunlap, and CB Duke. Unified theory of the mobilities of photoinjected electrons in naphthalene. *Physical review letters*, 62(10) :1165, 1989. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1165>. 19
- [94] Oleksandr V Mikhnenko, Paul WM Blom, and Thuc-Quyen Nguyen. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy & Environmental Science*, 8(7) :1867–1888, 2015. doi : <https://doi.org/10.1039/C5EE00925A>. 19
- [95] Canali Jacoboni, C Canali, G Ottaviani, and A Alberigi Quaranta. A review of some charge transport properties of silicon. *Solid-State Electronics*, 20(2) :77–89, 1977. doi : [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(77\)90054-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(77)90054-5). 19
- [96] Hikaru Morimoto, Yuji Hazama, Koichiro Tanaka, and Nobuko Naka. Ultrahigh exciton diffusion in intrinsic diamond. *Physical Review B*, 92(20) :201202, 2015. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.201202>. 19, 68
- [97] Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, Minglin Toh, Weijie Zhao, Goki Eda, and Kazunari Matsuda. Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered wse 2 arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation. *Physical Review B*, 90(15) :155449, 2014. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.155449>. 19
- [98] Long Yuan, Ti Wang, Tong Zhu, Mingwei Zhou, and Libai Huang. Exciton dynamics, transport, and annihilation in atomically thin two-dimensional semiconductors. *The journal of physical chemistry letters*, 8(14) :3371–3379, 2017. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00885>. 19

- [99] Fabian Cadiz, Cédric Robert, Emmanuel Courtade, Marco Manca, L Martinelli, T Taniguchi, K Watanabe, Thierry Amand, ACH Rowe, D Paget, et al. Exciton diffusion in wse₂ monolayers embedded in a van der waals heterostructure. *Applied Physics Letters*, 112(15):152106, 2018. doi : <https://doi.org/10.1063/1.5026478>. 19
- [100] Henning Kuhn, Julian Wagner, Shuangping Han, Robin Bernhardt, Yan Gao, Liantuan Xiao, Jingyi Zhu, and Paul HM van Loosdrecht. Excitonic transport and intervalley scattering dynamics in large-size exfoliated mose₂ monolayer investigated by heterodyned transient grating spectroscopy. *Laser & Photonics Reviews*, 14(12) : 2000029, 2020. doi : <https://doi.org/10.1002/lpor.202000029>. 19
- [101] Shiekh Zia Uddin, Hyungjin Kim, Monica Lorenzon, Matthew Yeh, Der-Hsien Lien, Edward S Barnard, Han Htoon, Alexander Weber-Bargioni, and Ali Javey. Neutral exciton diffusion in monolayer mos₂. *ACS nano*, 14 (10) :13433–13440, 2020. doi : <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05305>. 19
- [102] Nardeep Kumar, Qiannan Cui, Frank Ceballos, Dawei He, Yongsheng Wang, and Hui Zhao. Exciton diffusion in monolayer and bulk mose₂. *Nanoscale*, 6(9) :4915–4919, 2014. doi : <https://doi.org/10.1039/C3NR06863C>. 20
- [103] AI Lukomskii, VB Shipilo, and LM Gameza. Luminescence properties of graphite-like boron nitride. *Journal of applied spectroscopy*, 57(1-2) :607–610, 1992. doi : <https://doi.org/10.1007/BF00667655>. 20
- [104] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Takashi Kuroda, and Hisao Kanda. Effects of deformation on band-edge luminescence of hexagonal boron nitride single crystals. *Applied Physics Letters*, 89(14) :141902, 2006. doi : <https://doi.org/10.1063/1.2358314>. 21
- [105] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Takashi Kuroda, and Hisao Kanda. Band-edge luminescence of deformed hexagonal boron nitride single crystals. *Diamond and related materials*, 15(11-12) :1891–1893, 2006. doi : <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.014>. 21
- [106] Périne Jaffrennou, Julien Barjon, J-S Lauret, Brigitte Attal-Trétout, François Ducastelle, and Annick Loiseau. Origin of the excitonic recombinations in hexagonal boron nitride by spatially resolved cathodoluminescence spectroscopy, 2007. 21
- [107] A. Kanaev L. Museur, E. Feldbach. Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 78, 2008. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.155204>. 21, 90
- [108] TQP Vuong, Guillaume Cassabois, Pierre Valvin, Abdelkarim Ouerghi, Yannick Chassagneux, Christophe Voisin, and Bernard Gil. Phonon-photon mapping in a color center in hexagonal boron nitride. *Physical review letters*, 117(9) :097402, 2016. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.097402>. 21
- [109] Momoko Onodera, Kenji Watanabe, Miyako Isayama, Miho Arai, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Takashi Taniguchi, and Tomoki Machida. Carbon-rich domain in hexagonal boron nitride : Carrier mobility degradation and anomalous bending of the landau fan diagram in adjacent graphene. *Nano Letters*, 19(10) :7282–7286, 2019. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02879>. 21, 68, 103
- [110] L. Museur and A. Kanaev. Photoluminescence properties of pyrolytic boron nitride. *Journal of Materials Science*, 44 :2560–2565, 2009. doi : <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3334-x>. 21, 90

-
- [111] P. Jaffrennou, J. Barjon, T. Schmid, L. Museur, A. Kanaev, J.-S. Lauret, C. Y. Zhi, C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, and A. Loiseau. Near-band-edge recombinations in multiwalled boron nitride nanotubes : Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements. *Physical Review B*, 77, 2008. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235422>. 21, 90
- [112] R Geick, CH Perry, and GJPR Rupprecht. Normal modes in hexagonal boron nitride. *Physical Review*, 146(2) : 543, 1966. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.146.543>. 22
- [113] I Stenger, L Schué, M Boukhicha, B Berini, B Plaçais, A Loiseau, and J Barjon. Low frequency raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hbn crystals. *2D Materials*, 4(3) :031003, 2017. doi : <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa77d4>. 22
- [114] Ramon Cuscó, James H Edgar, Song Liu, Jiahua Li, and Luis Artús. Isotopic disorder : The prevailing mechanism in limiting the phonon lifetime in hexagonal bn. *Physical Review Letters*, 124(16) :167402, 2020. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.167402>. 22
- [115] Song Liu, Rui He, Lianjie Xue, Jiahua Li, Bin Liu, and James H Edgar. Single crystal growth of millimeter-sized monoisotopic hexagonal boron nitride. *Chemistry of materials*, 30(18) :6222–6225, 2018. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02589>. 22, 28
- [116] Andrea C Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4) :235–246, 2013. doi : <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>. 22
- [117] Leandro M Malard, Marcos Assunção Pimenta, Gene Dresselhaus, and Mildred Spiewak Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics reports*, 473(5-6) :51–87, 2009. doi : <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>. 22
- [118] Tawinan Cheiwchanchamnangij and Walter RL Lambrecht. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk mos₂. *Physical Review B*, 85(20) :205302, 2012. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205302>. 23
- [119] Diana Y Qiu, Felipe H Da Jornada, and Steven G Louie. Optical spectrum of mos₂ : many-body effects and diversity of exciton states. *Physical review letters*, 111(21) :216805, 2013. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.216805>. 23
- [120] Alexey Chernikov, Timothy C Berkelbach, Heather M Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Burak Aslan, David R Reichman, Mark S Hybertsen, and Tony F Heinz. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws₂. *Physical review letters*, 113(7) :076802, 2014. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.076802>. 23
- [121] Keliang He, Nardeep Kumar, Liang Zhao, Zefang Wang, Kin Fai Mak, Hui Zhao, and Jie Shan. Tightly bound excitons in monolayer wse₂. *Physical review letters*, 113(2) :026803, 2014. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.026803>. 23
- [122] Ashwin Ramasubramanian. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B*, 86(11) :115409, 2012. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115409>. 23

- [123] Gang Wang, Xavier Marie, I Gerber, Thierry Amand, Delphine Lagarde, Louis Bouet, M Vidal, Andrea Balocchi, and Bernhard Urbaszek. Giant enhancement of the optical second-harmonic emission of wse 2 monolayers by laser excitation at exciton resonances. *Physical review letters*, 114(9) :097403, 2015. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.097403>. 23
- [124] Aaron M Jones, Hongyi Yu, Nirmal J Ghimire, Sanfeng Wu, Grant Aivazian, Jason S Ross, Bo Zhao, Jiaqiang Yan, David G Mandrus, Di Xiao, et al. Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer wse2. *Nature nanotechnology*, 8(9) :634–638, 2013. doi : <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.151>. 23
- [125] Gregory Sallen, Louis Bouet, Xavier Marie, Gang Wang, CR Zhu, WP Han, Y Lu, PH Tan, Thierry Amand, BL Liu, et al. Robust optical emission polarization in mos 2 monolayers through selective valley excitation. *Physical Review B*, 86(8) :081301, 2012. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.081301>. 23
- [126] Jonghwan Kim, Xiaoping Hong, Chenhao Jin, Su-Fei Shi, Chih-Yuan S Chang, Ming-Hui Chiu, Lain-Jong Li, and Feng Wang. Ultrafast generation of pseudo-magnetic field for valley excitons in wse2 monolayers. *Science*, 346(6214) :1205–1208, 2014. doi : <https://doi.org/10.1126/science.1258122>. 23
- [127] Gang Wang, Louis Bouet, MM Glazov, Thierry Amand, EL Ivchenko, Etienne Palleau, Xavier Marie, and B Urbaszek. Magneto-optics in transition metal diselenide monolayers. *2D Materials*, 2(3) :034002, 2015. doi : <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/034002>. 23
- [128] Ting Cao, Gang Wang, Wenpeng Han, Huiqi Ye, Chuanrui Zhu, Junren Shi, Qian Niu, Pingheng Tan, Enge Wang, Baoli Liu, et al. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nature communications*, 3(1) :887, 2012. doi : <https://doi.org/10.1038/ncomms1882>. 23
- [129] Mikhail M Glazov, Eougenious L Ivchenko, Gang Wang, Thierry Amand, Xavier Marie, Bernhard Urbaszek, and BL Liu. Spin and valley dynamics of excitons in transition metal dichalcogenide monolayers. *physica status solidi (b)*, 252(11) :2349–2362, 2015. doi : <https://doi.org/10.1002/pssb.201552211>. 23
- [130] Kai Hao, Galan Moody, Fengcheng Wu, Chandriker Kavir Dass, Lixiang Xu, Chang-Hsiao Chen, Liuyang Sun, Ming-Yang Li, Lain-Jong Li, Allan H MacDonald, et al. Direct measurement of exciton valley coherence in monolayer wse2. *Nature Physics*, 12(7) :677–682, 2016. doi : <https://doi.org/10.1038/nphys3674>. 23
- [131] Alex A High, Ekaterina E Novitskaya, Leonid V Butov, Micah Hanson, and Arthur C Gossard. Control of exciton fluxes in an excitonic integrated circuit. *Science*, 321(5886) :229–231, 2008. doi : <https://doi.org/10.1126/science.1157845>. 23
- [132] Hiro Akinaga and Hideo Ohno. Semiconductor spintronics. *IEEE Transactions on nanotechnology*, 1(1) :19–31, 2002. doi : <https://doi.org/10.1109/TNANO.2002.1005423>. 23
- [133] Jaroslav Fabian, Alex Matos-Abiague, Christian Ertler, Peter Stano, and Igor Zutic. Semiconductor spintronics. *arXiv preprint arXiv :0711.1461*, 2007. doi : <https://doi.org/10.48550/arXiv.0711.1461>. 23
- [134] A Murayama and M Sakuma. Nanoscale magnet for semiconductor spintronics. *Applied physics letters*, 88(12) :122504, 2006. doi : <https://doi.org/10.1063/1.2186984>. 23
- [135] RI Dzhiyev, VL Korenev, BP Zakharchenya, D Gammon, AS Bracker, JG Tischler, and DS Katzer. Optical orientation and the hanle effect of neutral and negatively charged excitons in gaas / alxga1-xas quantum wells. *Physical Review B*, 66(15) :153409, 2002. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.153409>. 23

- [136] LV Butov. Excitonic devices. *Superlattices and Microstructures*, 108 :2–26, 2017. doi : <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.12.035>. 23
- [137] Luis A Jauregui and Philip Kim. Curved paths of electron–hole pairs. *Nature Materials*, 16(12):1169–1170, 2017. doi : <https://doi.org/10.1038/nmat5046>. 23
- [138] A Imamog, David D Awschalom, Guido Burkard, David P DiVincenzo, Daniel Loss, M Sherwin, A Small, et al. Quantum information processing using quantum dot spins and cavity qed. *Physical review letters*, 83(20):4204, 1999. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4204>. 23
- [139] Jeremy L O'brien, Akira Furusawa, and Jelena Vuckovic. Photonic quantum technologies. *Nature Photonics*, 3 (12):687–695, 2009. doi : <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.229>. 23
- [140] K Kamath, P Bhattacharya, T Sosnowski, T Norris, and J Phillips. Room-temperature operation of In_{0.4}Ga_{0.6}As self-organised quantum dot lasers. *Electronics Letters*, 32(15):1374–1375, 1996. doi : <https://doi.org/10.1049/el:19960921>. 23
- [141] R Mirin, A Gossard, and J Bowers. Room temperature lasing from InGaAs quantum dots. *Electronics Letters*, 32 (18):1732–1734, 1996. doi : <https://doi.org/10.1049/el:19961147>. 23
- [142] P Bhattacharya, S Ghosh, and AD Stiff-Roberts. Quantum dot opto-electronic devices. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34 :1–40, 2004. doi : <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.111535>. 23
- [143] Gerasimos Konstantatos, Ian Howard, Armin Fischer, Sjoerd Hoogland, Jason Clifford, Ethan Klem, Larissa Levina, and Edward H Sargent. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors. *Nature*, 442(7099) : 180–183, 2006. doi : <https://doi.org/10.1038/nature04855>. 23
- [144] David D Awschalom, Lee C Bassett, Andrew S Dzurak, Evelyn L Hu, and Jason R Petta. Quantum spintronics : engineering and manipulating atom-like spins in semiconductors. *Science*, 339(6124) :1174–1179, 2013. doi : <https://doi.org/10.1126/science.1231364>. 23
- [145] Loïc Rondin, Jean-Philippe Tetienne, Thomas Hingant, Jean-François Roch, Patrick Maletinsky, and Vincent Jacques. Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond. *Reports on progress in physics*, 77(5):056503, 2014. doi : <https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/5/056503>. 23
- [146] Igor Aharonovich and Elke Neu. Diamond nanophotonics. *Advanced Optical Materials*, 2(10) :911–928, 2014. doi : <https://doi.org/10.1002/adom.201400189>. 23
- [147] Joshua Ziegler, Rachael Klaiss, Andrew Blaikie, David Miller, Viva R Horowitz, and Benjamín J Alemán. Deterministic quantum emitter formation in hexagonal boron nitride via controlled edge creation. *Nano letters*, 19 (3) :2121–2127, 2019. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00357>. 23
- [148] Sumin Choi, Toan Trong Tran, Christopher Elbadawi, Charlene Lobo, Xuewen Wang, Saulius Juodkazis, Gediminas Seniutinas, Milos Toth, and Igor Aharonovich. Engineering and localization of quantum emitters in large hexagonal boron nitride layers. *ACS applied materials & interfaces*, 8(43) :29642–29648, 2016. doi : <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09875>. 23, 97

- [149] Romain Bourrellier, Sophie Meuret, Anna Tararan, Odile Stéphan, Mathieu Kociak, Luiz HG Tizei, and Alberto Zobelli. Bright uv single photon emission at point defects in h-bn. *Nano letters*, 16(7) :4317–4321, 2016. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01368>. 23
- [150] LJ Martinez, Thomas Pelini, V Waselowski, JR Maze, Bernard Gil, Guillaume Cassabois, and Vincent Jacques. Efficient single photon emission from a high-purity hexagonal boron nitride crystal. *Physical review B*, 94(12) : 121405, 2016. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.121405>. 23
- [151] Toan Trong Tran, Christopher Elbadawi, Daniel Totonjian, Charlene J Lobo, Gabriele Grosso, Hyowon Moon, Dirk R Englund, Michael J Ford, Igor Aharonovich, and Milos Toth. Robust multicolor single photon emission from point defects in hexagonal boron nitride. *ACS nano*, 10(8) :7331–7338, 2016. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b03602>. 23
- [152] Toan Trong Tran, Kerem Bray, Michael J Ford, Milos Toth, and Igor Aharonovich. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature nanotechnology*, 11(1) :37–41, 2016. doi : <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.242>. 23, 97
- [153] Andreas Gottscholl, Mehran Kianinia, Victor Soltamov, Sergei Orlinskii, Georgy Mamin, Carlo Bradac, Christian Kasper, Klaus Krambrock, Andreas Sperlich, Milos Toth, et al. Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der waals crystal at room temperature. *Nature materials*, 19(5) :540–545, 2020. doi : <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0619-6>. 23
- [154] Alison Mainwood. Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond. *Physical Review B*, 49(12) :7934, 1994. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7934>. 23
- [155] ON Poklonskaya, SA Vyrko, AA Khomich, AA Averin, AV Khomich, RA Khmelnskiy, and NA Poklonskia. Raman scattering in natural diamond crystals implanted with high-energy ions and irradiated with fast neutrons. *Journal of Applied Spectroscopy*, 81 :969–977, 2015. doi : <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0037-8>. 23
- [156] AV Khomich, RA Khmelnskiy, XJ Hu, AA Khomich, AF Popovich, II Vlasov, VA Dravin, YG Chen, AE Karin, and VG Ralchenko. Radiation damage effects on optical, electrical, and thermophysical properties of cvd diamond films. *Journal of Applied Spectroscopy*, 80 :707–714, 2013. doi : <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9830-4>. 23
- [157] FC Waldermann, Paolo Olivero, J Nunn, K Surmacz, ZY Wang, D Jaksch, RA Taylor, IA Walmsley, Martin Dragnanski, Patrick Reichart, et al. Creating diamond color centers for quantum optical applications. *Diamond and Related Materials*, 16(11) :1887–1895, 2007. doi : <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.09.009>. 23
- [158] Gordon Davies. Charge states of the vacancy in diamond. *Nature*, 269(5628) :498–500, 1977. doi : <https://doi.org/10.1038/269498a0>. 23
- [159] J Meijer, B Burchard, M Domhan, C Wittmann, Torsten Gaebel, I Popa, F Jelezko, and J Wrachtrup. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Applied Physics Letters*, 87(26) :261909, 2005. doi : <https://doi.org/10.1063/1.2103389>. 23
- [160] J. R. Rabeau and P. Reichart. Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using 15n. *Applied Physics Letters*, 88(023113), 2006. doi : <https://doi.org/10.1063/1.2158700>. 23

- [161] Lars Allers, Alan T Collins, and Jonathan Hiscock. The annealing of interstitial-related optical centres in type ii natural and cvd diamond. *Diamond and related materials*, 7(2-5):228–232, 1998. doi : [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00161-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00161-1). 23
- [162] Boris Naydenov, Friedemann Reinhard, Anke Lammler, V Richter, Rafi Kalish, Ulrika FS D’Haenens-Johansson, Mark Newton, Fedor Jelezko, and Jorg Wrachtrup. Increasing the coherence time of single electron spins in diamond by high temperature annealing. *Applied Physics Letters*, 97(24):242511, 2010. doi : <https://doi.org/10.1063/1.3527975>. 23
- [163] Julian Schwartz, Shaul Aloni, D Frank Ogletree, and Thomas Schenkel. Effects of low-energy electron irradiation on formation of nitrogen–vacancy centers in single-crystal diamond. *New Journal of Physics*, 14(4):043024, 2012. doi : <https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/4/043024>. 23
- [164] Simone Latini, Thomas Olsen, and Kristian Sommer Thygesen. Excitons in van der waals heterostructures : The important role of dielectric screening. *Physical Review B*, 92(24):245123, 2015. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.245123>. 24
- [165] Yuxuan Lin, Xi Ling, Lili Yu, Shengxi Huang, Allen L Hsu, Yi-Hsien Lee, Jing Kong, Mildred S Dresselhaus, and Tomas Palacios. Dielectric screening of excitons and trions in single-layer mos₂. *Nano letters*, 14(10):5569–5576, 2014. doi : <https://doi.org/10.1021/nl501988y>. 24
- [166] Wei-Ting Hsu, Jiamin Quan, Chun-Yuan Wang, Li-Syuan Lu, Marshall Campbell, Wen-Hao Chang, Lain-Jong Li, Xiaoqin Li, and Chih-Kang Shih. Dielectric impact on exciton binding energy and quasiparticle bandgap in monolayer ws₂ and wse₂. *2D Materials*, 6(2):025028, 2019. doi : <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab072a>. 24
- [167] Xiaoyang Zhu, Nicholas R. Monahan, Zizhou Gong, Haiming Zhu, Kristopher W. Williams, and Cory A. Nelson. Charge transfer excitons at van der waals interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 137(26):8313–8320, 2015. doi : <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03141>. 24
- [168] Frank Ceballos, Matthew Z Bellus, Hsin-Ying Chiu, and Hui Zhao. Ultrafast charge separation and indirect exciton formation in a mos₂–mose₂ van der waals heterostructure. *ACS nano*, 8(12):12717–12724, 2014. doi : <https://doi.org/10.1021/nn505736z>. 24
- [169] Chuancheng Jia, Zhaoyang Lin, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Nanowire electronics : from nanoscale to macroscale. *Chemical reviews*, 119(15):9074–9135, 2019. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00164>. 25
- [170] Kyle L. Seyler, Pasqual Rivera, Hongyi Yu, Nathan P. Wilson, Essance L. Ray, David G. Mandrus, Jiaqiang Yan, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Signatures of moiré-trapped valley excitons in mose₂/wse₂ heterobilayers. *Nature*, 567(7746):66–70, 2019. doi : <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0957-1>. 25
- [171] Kha Tran, Galan Moody, Fengcheng Wu, Xiaobo Lu, Junho Choi, Kyoungwan Kim, Amritesh Rai, Daniel A. Sanchez, Jiamin Quan, Akshay Singh, et al. Evidence for moiré excitons in van der waals heterostructures. *Nature*, 567(7746):71–75, 2019. doi : <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0975-z>. 25
- [172] Hyeonjun Baek, Mauro Brotons-Gisbert, Zhe Xian Koong, Aidan Campbell, Markus Rambach, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Brian D. Gerardot. Highly energy-tunable quantum light from moiré-trapped excitons. *Science advances*, 6(37):eaba8526, 2020. doi : <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba8526>. 25

- [173] Samuel Brem, Christopher Linderälrv, Paul Erhart, and Ermin Malic. Tunable phases of moiré excitons in van der waals heterostructures. *Nano letters*, 20(12) :8534–8540, 2020. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03019>. 25
- [174] Mauro Brotons-Gisbert, Hyeonjun Baek, Alejandro Molina-Sánchez, Aidan Campbell, Eleanor Scerri, Daniel White, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Cristian Bonato, and Brian D Gerardot. Spin-layer locking of interlayer excitons trapped in moiré potentials. *Nature Materials*, 19(6) :630–636, 2020. doi : <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0687-7>. 25
- [175] Pasqual Rivera, John R Schaibley, Aaron M Jones, Jason S Ross, Sanfeng Wu, Grant Aivazian, Philip Klement, Kyle Seyler, Genevieve Clark, Nirmal J Ghimire, et al. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer mose2–wse2 heterostructures. *Nature communications*, 6(1) :6242, 2015. doi : <https://doi.org/10.1038/ncomms7242>. 25, 91
- [176] Simon Ovesen, Samuel Brem, Christopher Linderälrv, Mikael Kuisma, Tobias Korn, Paul Erhart, Malte Selig, and Ermin Malic. Interlayer exciton dynamics in van der waals heterostructures. *Communications Physics*, 2(1) :23, 2019. doi : <https://doi.org/10.1038/s42005-019-0122-z>. 25, 91
- [177] Bastian Miller, Alexander Steinhoff, Borja Pano, Julian Klein, Frank Jahnke, Alexander Holleitner, and Ursula Wurstbauer. Long-lived direct and indirect interlayer excitons in van der waals heterostructures. *Nano letters*, 17(9) :5229–5237, 2017. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01304>. 25, 91
- [178] Long Yuan, Biyuan Zheng, Jens Kunstmann, Thomas Brumme, Agnieszka Beata Kuc, Chao Ma, Shibin Deng, Daria Blach, Anlian Pan, and Libai Huang. Twist-angle-dependent interlayer exciton diffusion in ws2–wse2 heterobilayers. *Nature materials*, 19(6) :617–623, 2020. doi : <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0670-3>. 25, 91
- [179] Pasqual Rivera, Kyle L Seyler, Hongyi Yu, John R Schaibley, Jiaqiang Yan, David G Mandrus, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Valley-polarized exciton dynamics in a 2d semiconductor heterostructure. *Science*, 351(6274) :688–691, 2016. doi : <https://doi.org/10.1126/science.aac7820>. 25
- [180] Jonghwan Kim, Chenhao Jin, Bin Chen, Hui Cai, Tao Zhao, Puiyee Lee, Salman Kahn, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Sefaattin Tongay, et al. Observation of ultralong valley lifetime in wse2/mos2 heterostructures. *Science advances*, 3(7) :e1700518, 2017. doi : <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700518>. 25
- [181] Dmitrii Unuchek, Alberto Ciarrocchi, Ahmet Avsar, Zhe Sun, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Andras Kis. Valley-polarized exciton currents in a van der waals heterostructure. *Nature nanotechnology*, 14(12) :1104–1109, 2019. doi : <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0559-y>. 25
- [182] Yoichi Kubota, Kenji Watanabe, Osamu Tsuda, and Takashi Taniguchi. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science*, 317(5840) :932–934, 2007. doi : <https://doi.org/10.1126/science.1144216>. 28
- [183] Jiahan Li, Christine Elias, Gaihua Ye, Dylan Evans, Song Liu, Rui He, Guillaume Cassabois, Bernard Gil, Pierre Valvin, Bin Liu, et al. Single crystal growth of monoisotopic hexagonal boron nitride from a fe–cr flux. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(29) :9931–9935, 2020. doi : <https://doi.org/10.1039/D0TC02143A>. 28

- [184] Yangdi Li, Vincent Garnier, Catherine Journet, Julien Barjon, Annick Loiseau, Ingrid Stenger, Alexandre Plaud, Bérangère Toury, and Philippe Steyer. Advanced synthesis of highly crystallized hexagonal boron nitride by coupling polymer-derived ceramics and spark plasma sintering processes—influence of the crystallization promoter and sintering temperature. *Nanotechnology*, 30(3) :035604, 2018. doi : <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaebb4>. 28
- [185] Yangdi Li, Vincent Garnier, Philippe Steyer, Catherine Journet, and Bérangère Toury. Millimeter-scale hexagonal boron nitride single crystals for nanosheet generation. *ACS Applied Nano Materials*, 3(2) :1508–1515, 2020. doi : <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02315>. 28
- [186] Riccardo Frisenda, Efrén Navarro-Moratalla, Patricia Gant, David Pérez De Lara, Pablo Jarillo-Herrero, Roman V Gorbachev, and Andres Castellanos-Gomez. Recent progress in the assembly of nanodevices and van der waals heterostructures by deterministic placement of 2d materials. *Chemical Society Reviews*, 47(1) :53–68, 2018. doi : <https://doi.org/10.1039/C7CS00556C>. 30
- [187] Lei Wang, I Meric, PY Huang, Q Gao, Y Gao, H Tran, T Taniguchi, Kenji Watanabe, LM Campos, DA Muller, et al. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. *Science*, 342(6158) :614–617, 2013. doi : <https://doi.org/10.1126/science.1244358>. 30
- [188] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. van der Zant, and G. A. Steele. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Materials*, 1, 2014. doi : <https://doi.org/10.1088/2053-1583/1/1/011002>. 30, 31, 32, 73
- [189] Qinghua Zhao, Tao Wang, Yu Kyoung Ryu, Riccardo Frisenda, and Andres Castellanos-Gomez. An inexpensive system for the deterministic transfer of 2d materials. *Journal of Physics : Materials*, 3(1) :016001, 2020. doi : <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab6a72>. 30
- [190] KA Kanaya and S Okayama. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 5(1) :43, 1972. doi : <https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/1/308>. 36, 58, 59
- [191] Dominique Drouin, Alexandre Réal Couture, Dany Joly, Xavier Tastet, Vincent Aimez, and Raynald Gauvin. Casino v2. 42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning : The Journal of Scanning Microscopies*, 29(3) :92–101, 2007. doi : <https://doi.org/10.1002/sca.20000>. 36, 58, 59
- [192] Claude A Klein. Bandgap dependence and related features of radiation ionization energies in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 39(4) :2029–2038, 1968. doi : <https://doi.org/10.1063/1.1656484>. 37
- [193] Brigitte Sierber. Cathodoluminescence-principes physiques et systèmes de détection. 2012. 37, 58
- [194] Jagdeep Shah. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*, volume 115. Springer Series in Solid-State Physics, 1996. 38, 58
- [195] J Omachi, T Suzuki, K Kato, N Naka, K Yoshioka, and M Kuwata-Gonokami. Observation of excitonic n-body bound states : polyexcitons in diamond. *Physical review letters*, 111(2) :026402, 2013. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.026402>. 38, 58
- [196] Maurice Pagel, Vincent Barbin, Philippe Blanc, and Daniel Ohnenstetter. *Cathodoluminescence in geosciences : an introduction*. Springer, 2000. 40

- [197] Ludwig Reimer and Scanning Electron Microscopy. Physics of image formation and microanalysis. *Springer*, 45 :135, 1985. doi : <https://doi.org/10.1088/0957-0233/11/12/703>. 40
- [198] A Segura, Lluís Artús, Ramón Cuscó, Takashi Taniguchi, Guillaume Cassabois, and Bernard Gil. Natural optical anisotropy of h-bn : Highest giant birefringence in a bulk crystal through the mid-infrared to ultraviolet range. *Physical Review Materials*, 2(2) :024001, 2018. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.024001>. 41
- [199] JD Cuthbert. Recombination kinetics of excitonic molecules and free excitons in intrinsic silicon. *Physical Review B*, 1(4) :1552, 1970. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1552>. 50
- [200] J. R. Haynes, M. Lax, and W. F. Flood. *Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prague*, page 423, 1960. 50
- [201] K Konishi, Ikuko Akimoto, Jan Isberg, and Nobuko Naka. Diffusion-related lifetime and quantum efficiency of excitons in diamond. *Physical Review B*, 102(19) :195204, 2020. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.195204>. 50
- [202] Y. Toyozawa. Theory of line-shapes of the exciton absorption bands. *Progress of Theoretical Physics*, 20 :53–81, 1958. doi : <https://doi.org/10.1143/PTP.20.53>. 50, 82
- [203] Yutaka Toyozawa. *Optical processes in solids*. Cambridge University Press, 2003. 50
- [204] David Arto Laleyan, Kelsey Mengle, Songrui Zhao, Yongjie Wang, Emmanouil Kioupakis, and Zetian Mi. Effect of growth temperature on the structural and optical properties of few-layer hexagonal boron nitride by molecular beam epitaxy. *Optics express*, 26(18) :23031–23039, 2018. doi : <https://doi.org/10.1364/OE.26.023031>. 51
- [205] KA Mengle and E Kioupakis. Impact of the stacking sequence on the bandgap and luminescence properties of bulk, bilayer, and monolayer hexagonal boron nitride. *APL Materials*, 7(2) :021106, 2019. doi : <https://doi.org/10.1063/1.5087836>. 51
- [206] Fulvio Paleari, Henrique PC Miranda, Alejandro Molina-Sánchez, and Ludger Wirtz. Exciton-phonon coupling in the ultraviolet absorption and emission spectra of bulk hexagonal boron nitride. *Physical review letters*, 122(18) :187401, 2019. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.187401>. 51
- [207] Elena Cannuccia, B Monserrat, and Claudio Attaccalite. Theory of phonon-assisted luminescence in solids : application to hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 99(8) :081109, 2019. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.081109>. 51
- [208] Hsiao-Yi Chen, Davide Sangalli, and Marco Bernardi. Exciton-phonon interaction and relaxation times from first principles. *Physical Review Letters*, 125(10) :107401, 2020. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.107401>. 51
- [209] TP McLean and R Loudon. Exciton energy levels in germanium and silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 13(1-2) :1–9, 1960. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90121-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90121-9). 51
- [210] M Cardona, T Ruf, and J Serrano. Comment on “revised fine splitting of excitons in diamond”. *Physical Review Letters*, 86(17) :3923, 2001. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3923>. 51

- [211] S. Roux, C. Arnold, F. Paleari, L. Sponza, E. Janzen, J. Edgar, B. Toury, C. Journet, V. Garnier, P. Steyer, T. Taniguchi, K. Watanabe, F. Ducastelle, A. Loiseau, and J. Barjon. Radiative lifetime of free excitons in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 104:L161203, 2021. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.L161203>. 51, 72
- [212] HA Zarem, PC Sercel, JA Lebens, LE Eng, A Yariv, and KJ Vahala. Direct determination of the ambipolar diffusion length in gaas/algaas heterostructures by cathodoluminescence. *Applied physics letters*, 55(16):1647–1649, 1989. doi : <https://doi.org/10.1063/1.102226>. 56
- [213] Naoyuki Ino and Naoki Yamamoto. Low temperature diffusion length of excitons in gallium nitride measured by cathodoluminescence technique. *Applied Physics Letters*, 93(23):232103, 2008. doi : <https://doi.org/10.1063/1.3040310>. 56, 57
- [214] Matthias Hocker, Pascal Maier, Lisa Jerg, Ingo Tischer, Gregor Neusser, Christine Kranz, Markus Pristovsek, Colin J Humphreys, Robert AR Leute, Dominik Heinz, et al. Determination of axial and lateral exciton diffusion length in gan by electron energy dependent cathodoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 120(8):085703, 2016. doi : <https://doi.org/10.1063/1.4961417>. 56, 57
- [215] VM Kenkre. Determination of the exciton diffusion constant from variation of quantum yield with penetration length. *Chemical Physics Letters*, 82(2):301–304, 1981. doi : [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)85160-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85160-3). 56, 57
- [216] J Barjon, F Jomard, A Tallaire, J Achard, and F Silva. Determination of exciton diffusion lengths in isotopically engineered diamond junctions. *Applied Physics Letters*, 100(12):122107, 2012. doi : <https://doi.org/10.1063/1.3689783>. 56, 57
- [217] W Van Roosbroeck. Injected current carrier transport in a semi-infinite semiconductor and the determination of lifetimes and surface recombination velocities. *Journal of Applied Physics*, 26(4):380–391, 1955. doi : <https://doi.org/10.1063/1.1722002>. 60
- [218] Ben G Yacobi and David Basil Holt. *Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids*. Springer Science & Business Media, 2013. 60
- [219] David B Wittry and David F Kyser. Measurement of diffusion lengths in direct-gap semiconductors by electron-beam excitation. *Journal of Applied Physics*, 38(1):375–382, 1967. doi : <https://doi.org/10.1063/1.1708984>. 62
- [220] Der-Hsien Lien, Shiekh Zia Uddin, Matthew Yeh, Matin Amani, Hyungjin Kim, Joel W Ager III, Eli Yablonovitch, and Ali Javey. Electrical suppression of all nonradiative recombination pathways in monolayer semiconductors. *Science*, 364(6439):468–471, 2019. doi : <https://doi.org/10.1126/science.aaw8053>. 65
- [221] Matin Amani, Peyman Taheri, Rafik Addou, Geun Ho Ahn, Daisuke Kiriya, Der-Hsien Lien, Joel W Ager III, Robert M Wallace, and Ali Javey. Recombination kinetics and effects of superacid treatment in sulfur-and selenium-based transition metal dichalcogenides. *Nano letters*, 16(4):2786–2791, 2016. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00536>. 65
- [222] H. J. Lee, M. M. Al Ezzi, N. Raghuvanshi, J. Y. Chung, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Garaj, S. Adam, and S. Gradečak. Tunable optical properties of thin films controlled by the interface twist angle. *Nano Letters*, 21:2832–2839, 2021. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04924>. 74, 78, 81

- [223] Sylvain Latil, Hakim Amara, and Lorenzo Sponza. Structural classification of boron nitride twisted bilayers and ab initio investigation of their stacking-dependent electronic structure. *SciPost Physics*, 2023. 79, 80, 81
- [224] GX Ni, H Wang, B-Y Jiang, LX Chen, Y Du, ZY Sun, MD Goldflam, AJ Frenzel, XM Xie, MM Fogler, et al. Soliton superlattices in twisted hexagonal boron nitride. *Nature communications*, 10(1):4360, 2019. doi : <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12327-x>. 80
- [225] CR Woods, P Ares, H Nevison-Andrews, MJ Holwill, R Fabregas, Francisco Guinea, AK Geim, KS Novoselov, NR Walet, and L Fumagalli. Charge-polarized interfacial superlattices in marginally twisted hexagonal boron nitride. *Nature communications*, 12(1):347, 2021. doi : <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20667-2>. 80
- [226] K. Yao, N. R. Finney, J. Zhang, S. L. Moore, L. Xian, N. Tancogne-Dejean, F. Liu, J. Ardelean, X. Xu, D. O. Halbertal, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Ochoa, A. Asenjo-Garcia, X. Zhu, D. N. Basov, A. Rubio, C. R. Dean, J. Hone, and P. J. Schuck. Enhanced tunable second harmonic generation from twistable interfaces and vertical superlattices in boron nitride homostructures. *Science Advances*, 7:eabe8691, 2021. doi : <https://doi.org/10.1126/sciadv.abe8691>. 80
- [227] C. Su, F. Zhang, S. Kahn, B. Shevitski, J. Jiang, C. Dai, A. Ungar, J.-H. Park, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, Z. Tang, W. Zhang, F. Wang, M. Crommie, S. G. Louie, S. Aloni, and A. Zettl. Tuning colour centres at a twisted hexagonal boron nitride interface. *Nature Materials*, 21:896–902, 2022. doi : <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01303-4>. 81
- [228] L. D. Landau. The movement of electrons in the crystal lattice. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 3:644–645, 1933. 81, 82
- [229] J. Frenkel. On the solid body model of heavy nuclei. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 9, 1936. 81
- [230] T. G. Castner and W. Känzig. The electronic structure of v-centers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3:178–195, 1957. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90023-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90023-9). 81
- [231] M. N. Kabler. Low-temperature recombination luminescence in alkali halide crystals. *Physical Review*, 136, 1964. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.A1296>. 81
- [232] R. B. Murray and F. J. Keller. Recombination luminescence from v_K centers in potassium iodide. *Physical Review*, 137, 1965. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A942>. 81
- [233] J. Ramamurti and K. Teegarden. Intrinsic luminescence of rbi and ki at 10k. *Physical Review*, 145, 1966. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRev.145.698>. 81
- [234] R. A. Kink, G. G. Liidja, Ch. B. Lushchik, and T. A. Soovik. Bulletin of the russian academy of sciences : Physics. 31, 2030, 1967. 81
- [235] E. I. Rashba. Theory of strong interactions of electron excitations with lattice vibrations in molecular crystals. *Optika I Spektroskopiya*, 2, 1957. 82
- [236] E. I. Rashba. Self-trapping of excitons. *Excitons, edited by E. I. Rasha and M. D. Sturge*, 1982. 82
- [237] H. Sumi and Toyozawa; Y. Urbach-martienssen rule and exciton trapped momentarily by lattice vibration. *Journal of the Physical Society of Japan*, 31, 1971. doi : <https://doi.org/10.1143/JPSJ.31.342>. 82

- [238] H. Blume, M. P. Fontana, and W. J. van Sciver. Properties of exciton states in nai. ii. excitonic energy transfer to q and tl centers. *Physica status solidi*, 31 :133–138, 1969. doi : <https://doi.org/10.1002/pssb.19690310116>. 82, 85
- [239] R. A. Kink and G. G. Liidja. *Soviet Physics, Solid State*, 11, 1969. 82
- [240] Ch. Lushchik. Survey of luminescence in alkali halide crystals : (the period 1966–1969). *Journal of Luminescence*, 1-2 :594–609, 1970. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(70\)90073-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(70)90073-6). 82, 85
- [241] R. T. Williams and K. S. Song. The self-trapped exciton. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51 :679–716, 1990. doi : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90144-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90144-5). 82
- [242] J. Yu, J. Kong, W. Hao, X. Guo, H. He, W. R. Leow, Z. Liu, P. Cai, G. Qian, S. Li, Xu. Chen, and Chen. Xi. Broadband extrinsic self-trapped exciton emission in sn-doped 2d lead-halide perovskites. *Advanced Materials*, 31 :1806385, 2019. doi : <https://doi.org/10.1002/adma.201806385>. 83
- [243] B. Guo, C. Luo, C. Yan, B. Sun, W. Li, and W. Yang. Understanding excitonic behavior in light absorption and recombination process. *The journal of physical chemistry C*, 124 :26076–26082, 2020. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09334>. 83
- [244] J. T. Graham, M. L. Crespillo, F. Agullo-Lopez, and W. J. Weber. Light emission of self-trapped excitons from ion tracks in silica glass : Interplay between auger recombination, exciton formation, thermal dissociation, and hopping. *Acta Materialia*, 229 :117829, 2022. doi : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117829>. 83
- [245] Y. Ban, K. Tanimura, and N. Itoh. De-excitation of electron- and hole-excited states of self-trapped excitons in rbi. *Physics Letters A*, 80 :53–56, 1980. doi : [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(80\)90452-1](https://doi.org/10.1016/0375-9601(80)90452-1). 83
- [246] K. Tanimura and N. Itoh. Relaxation of excitons perturbed by self-trapped excitons in rbi : Evidence for exciton fusion in inorganic solids with strong electron-phonon coupling. *Physical Review Letters*, 64, 1990. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1429>. 83
- [247] H. Yasuda and Y. Kanemitsu. Dynamics of nonlinear blue photoluminescence and auger recombination in srtio3. *Physical Review B*, 77, 2008. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.193202>. 83
- [248] Y.-Z. Ma, H. Lin, M.-H. Du, B. Doughty, and B. Ma. Direct evidence of exciton–exciton annihilation in single-crystalline organic metal halide nanotube assemblies. *The journal of Physical Chemistry Letters*, 9 :2164–2169, 2018. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00761>. 83
- [249] H. Liao, Y. Fan, Y. Lin, K. Wang, R. Li, X. Chen, K. H. L. Zhang, , and Y. Yang. Micro-heterogeneous annihilation dynamics of self-trapped excitons in hematite single crystals. *The journal of Physical Chemistry Letters*, 11 : 7867–7873, 2020. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02330>. 83
- [250] S. Ghosh, B. Pradhan, Y. Zhang, D. Rana, D. Naumenko, H. Amenitsch, J. Hofkens, , and A. Materny. Investigation of many-body exciton recombination and optical anisotropy in two-dimensional perovskites having different layers with alternating cations in the interlayer space. *The journal of physical chemistry C*, 125 :7799–7807, 2021. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01318>. 83
- [251] K. Tanimura, T. Katoh, and N. Itoh. Lattice relaxation of highly excited self-trapped excitons in caf2. *Physical Review B*, 40, 1989. doi : <https://doi.org/10.1103/physrevb.40.1282>. 83

- [252] I. Katayama, T. Kon, K. Mitarai, and J. Takeda. Nonlinear conversion dynamics from self-trapped exciton states to a macroscopic photoinduced phase in strongly correlated organic radical crystals. *Physical Review B*, 80, 2009. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.092103>. 83
- [253] Anjan Kumar NM, Soumya Mukherjee, Anoop Sunny, B Karthikeyan, and N Kamaraju. Investigation of self-trapped excitonic dynamics in hematite nanoforms through non-degenerate pump–probe transmission spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 121(20) :202102, 2022. doi : <https://doi.org/10.1063/5.0123246>. 83
- [254] Sergey Markov, Vitali Nagirnyi, Andrey Vasil'ev, Vladimir Makhov, Raul Laasner, Sebastian Vielhauer, Marco Kirm, Rimantas Grigonis, and Valdas Sirutkaitis. Modelling of decay kinetics of self-trapped exciton luminescence in cdwo4 under femtosecond laser excitation in absorption saturation conditions. *Open Physics*, 10(4) : 1002–1008, 2012. doi : <https://doi.org/10.2478/s11534-012-0028-9>. 83
- [255] Ch. B. Lushchik. Free and self-trapped excitons in alkali halides : Spectra and dynamics. *Excitons, edited by E. I. Rashba and M. D. Sturge*, 1982. 84, 85
- [256] I. Yu. Tekhver and V. V. Khizhnyakov. Transfer of electronic excitation during the course of vibrational relaxation. *Soviet Physics JETP*, 19, 1974. 84
- [257] Y. K. Jung, S. Kim, Y. C. Kim, and A. Walsh. Low barrier for exciton self-trapping enables high photoluminescence quantum yield in $cs_3cu_2i_5$. *The journal of Physical Chemistry Letters*, 12 :8447–8452, 2021. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c02252>. 85
- [258] A. Yu. Kobitski, K. S. Zhuravlev, H. P. Wagner, and D. R. T. Zahn. Self-trapped exciton recombination in silicon nanocrystals. *Physical Review B*, 63, 2001. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.115423>. 85
- [259] Philipp Merkl, Chaw-Keong Yong, Marlene Liebich, Isabella Hofmeister, Gunnar Berghäuser, Ermin Malic, and Rupert Huber. Proximity control of interlayer exciton-phonon hybridization in van der waals heterostructures. *Nature Communications*, 12(1) :1719, 2021. doi : <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21780-6>. 91
- [260] Colin M Chow, Hongyi Yu, Aaron M Jones, Jiaqiang Yan, David G Mandrus, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Unusual exciton–phonon interactions at van der waals engineered interfaces. *Nano letters*, 17(2) :1194–1199, 2017. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04944>. 91
- [261] Zachariah Hennighausen, Jisoo Moon, Kathleen M McCreary, Connie H Li, Olaf MJ van't Erve, and Berend T Jonker. Interlayer exciton–phonon bound state in bi2se3/monolayer ws2 van der waals heterostructures. *ACS nano*, 2023. doi : <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c10313>. 91
- [262] Jia-Pei Deng, Hong-Juan Li, Xu-Fei Ma, Xiao-Yi Liu, Yu Cui, Xin-Jun Ma, Zhi-Qing Li, and Zi-Wu Wang. Self-trapped interlayer excitons in van der waals heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(16) : 3732–3739, 2022. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00565>. 91
- [263] Sasa Wang, Yunpeng Yao, Jintao Kong, Sangen Zhao, Zhihua Sun, Zhenyue Wu, Lina Li, and Junhua Luo. Highly efficient white-light emission in a polar two-dimensional hybrid perovskite. *Chemical Communications*, 54(32) : 4053–4056, 2018. doi : <https://doi.org/10.1039/C8CC01663A>. 91
- [264] Taehwan Jun, Taketo Handa, Kihyung Sim, Soshi Iimura, Masato Sasase, Junghwan Kim, Yoshihiko Kanemitsu, and Hideo Hosono. One-step solution synthesis of white-light-emitting films via dimensionality control of the cs–cu–i system. *APL Materials*, 7(11) :111113, 2019. doi : <https://doi.org/10.1063/1.5127300>. 91

- [265] Xiaoxi Li, Weiwei Li, Mengling Xia, Chao Liu, Neng Li, Zuhao Shi, Yinsheng Xu, and Xianghua Zhang. Facile melting-crystallization synthesis of $\text{Cs}_2\text{Na}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InCl}_6$: Bi double perovskites for white light-emitting diodes. *Inorganic Chemistry*, 61(12):5040–5047, 2022. doi : <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03996>. 91
- [266] Linyuan Lian, Peng Zhang, Guijie Liang, Song Wang, Xi Wang, Ya Wang, Xiuwen Zhang, Jianbo Gao, Daoli Zhang, Liang Gao, et al. Efficient dual-band white-light emission with high color rendering from zero-dimensional organic copper iodide. *ACS applied materials & interfaces*, 13(19):22749–22756, 2021. doi : <https://doi.org/10.1021/acsami.1c03881>. 91
- [267] Kumarasiri Konthasinghe, Chitrалеema Chakraborty, Nikhil Mathur, Liangyu Qiu, Arunabh Mukherjee, Gregory D Fuchs, and A Nick Vamivakas. Rabi oscillations and resonance fluorescence from a single hexagonal boron nitride quantum emitter. *Optica*, 6(5):542–548, 2019. doi : <https://doi.org/10.1364/OPTICA.6.000542>. 97
- [268] Zav Shotan, Harishankar Jayakumar, Christopher R Considine, Mazena Mackoite, Helmut Fedder, Jorg Wrachtrup, Audrius Alkauskas, Marcus W Doherty, Vinod M Menon, and Carlos A Meriles. Photoinduced modification of single-photon emitters in hexagonal boron nitride. *Acs Photonics*, 3(12):2490–2496, 2016. doi : <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00736>. 97
- [269] Clarisse Fournier, Alexandre Plaud, Sébastien Roux, Aurélie Pierret, Michael Rosticher, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Stéphanie Buil, Xavier Quélin, Julien Barjon, et al. Position-controlled quantum emitters with reproducible emission wavelength in hexagonal boron nitride. *Nature Communications*, 12(1):3779, 2021. doi : <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24019-6>. 99
- [270] Frédéric Bouchard, Alicia Sit, Yingwen Zhang, Robert Fickler, Filippo M Miatto, Yuan Yao, Fabio Sciarrino, and Ebrahim Karimi. Two-photon interference : the hong–ou–mandel effect. *Reports on Progress in Physics*, 84(1):012402, 2020. doi : <https://doi.org/10.1088/1361-6633/abcd7a>. 100
- [271] Chong-Ki Hong, Zhe-Yu Ou, and Leonard Mandel. Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference. *Physical review letters*, 59(18):2044, 1987. doi : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2044>. 100
- [272] Clarisse Fournier, Sébastien Roux, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Stéphanie Buil, Julien Barjon, Jean-Pierre Hermier, and Aymeric Delteil. Two-photon interference from a quantum emitter in hexagonal boron nitride. *arXiv preprint arXiv :2210.05590*, 2022. doi : <https://doi.org/10.48550/arXiv.2210.05590>. 100, 101
- [273] Sébastien Roux, Clarisse Fournier, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Jean-Pierre Hermier, Julien Barjon, and Aymeric Delteil. Cathodoluminescence monitoring of quantum emitter activation in hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 121(18):184002, 2022. doi : <https://doi.org/10.1063/5.0126357>. 101, 102
- [274] Angus Gale, Chi Li, Yongliang Chen, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Igor Aharonovich, and Milos Toth. Site-specific fabrication of blue quantum emitters in hexagonal boron nitride. *ACS Photonics*, 9(6):2170–2177, 2022. doi : <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c00631>. 103
- [275] Aurélie Pierret. *Propriétés structurales et optiques de nanostructures III-N semiconductrices à grand gap : nanofils d'AlxGa1-xN synthétisés par épitaxie par jets moléculaires et nanostructures de nitrure de bore*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013. 109