



# GEMaC

Groupe d'Étude  
de la Matière Condensée

## EXCITONS DANS LE NITRURE DE BORE HEXAGONAL ET SES HOMOSTRUCTURES EN ROTATION : PROPRIÉTÉS DE VOLUME, AUX SURFACES ET AUX INTERFACES

Présentée par Sébastien Roux

Thèse réalisée sous la direction de Julien Barjon et Annick Loiseau

### 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  $0.2 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour le meilleur échantillon) et la vitesse de recombinaison de surface ( $10^5 \text{ cm}.\text{s}^{-1}$ ). 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  $30^\circ$ . 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  $11^\circ$  et  $15^\circ$ .

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.

<b>DÉZOOMER</b>	<b>100 %100 %</b>	<b>ZOOMER</b>
<b>PAGE PRÉCÉDENTE</b>	<b>Page courante / 1</b>	<b>PAGE SUIVANTE</b>

```
/**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"Cambria Math"; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0;}@font-face {font-family:Calibri; panose-1:2 15 5 2 2 2 4 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-520092929 1073786111 9 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin-top:0cm; margin-right:0cm; margin-bottom:10.0pt; margin-left:0cm; line-height:115%; mso-pagination:none; font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoPapDefault {mso-style-type:export-only; margin-bottom:10.0pt; line-height:115%; mso-pagination:none;}@page WordSection1 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 0cm 51.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}@page WordSection2 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 14.0pt 52.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:0cm; mso-paper-source:0;}div.WordSection2 {page:WordSection2;}--> /**/ /**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:Times; panose-1:2 0 5 0 0 0 0 0 0 0; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:3 0 0 0 1 0;}@font-
```

face {font-family:"&#65325;&#65331; &#26126;&#26397;"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"Cambria Math"; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /\* Style Definitions \*/p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"&#65325;&#65331; &#26126;&#26397;"; mso-fareast-theme-font:minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /\*\*/ /\*\*/<!-- /\* Font Definitions \*/@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"&#65325;&#65331; &#26126;&#26397;"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"&#65325;&#65331; &#26126;&#26397;"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /\* Style Definitions \*/p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only;

mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"&#65325;&#65331; &#26126;&#26397;"; mso-fareast-theme-font:minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /\*\*/