

**Titre:** Étude en photoluminescence du phosphore noir bidimensionnel  
Title:

**Auteur:** Grégory Laflamme  
Author:

**Date:** 2021

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Laflamme, G. (2021). Étude en photoluminescence du phosphore noir bidimensionnel [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.  
Citation: <https://publications.polymtl.ca/10000/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/10000/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Stéphane Kéna-Cohen  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Étude en photoluminescence du phosphore noir bidimensionnel**

**GRÉGORY LAFLAMME**

Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie physique

Décembre 2021

© Grégory Laflamme, 2021.

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

## **Étude en photoluminescence du phosphore noir bidimensionnel**

présenté par **Grégory LAFLAMME**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

**Sébastien FRANCOEUR**, président

**Stéphane KÉNA-COHEN**, membre et directeur de recherche

**Denis SELETSKIY**, membre

## REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon directeur de recherche Pr Stéphane Kéna-Cohen pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire et de m'avoir montré un milieu de recherche amical. L'expérience acquise au sein de ton groupe a été un grand pas dans ma carrière future.

Je remercie Félix Thouin pour avoir été ma plus grande inspiration. Ton approche à la science inspirante et tes méthodes de travail sont certaines de me suivre dans le milieu professionnel et personnel.

Finalement, je remercie Louis Haeberlé et Julien Brodeur pour leur temps en laboratoire sans qui ce mémoire n'aurait pu être complété.

## RÉSUMÉ

Les matériaux bidimensionnels ont eu un gain en popularité lorsque les propriétés exceptionnelles du graphène ont été démontrées en 2004. Depuis cette découverte, les matériaux 2D ont eu un essor fulgurant en science des matériaux. Par définition, ces matériaux consistent en un assemblage d'atome sur un plan. L'épaisseur est alors seulement d'une couche d'atomes. Les propriétés causées par cette dimensionnalité réduite peuvent toutefois être observées jusqu'à plusieurs couches. Parmi la panoplie de possibilité, un matériau récent attire l'attention : le phosphore noir (BP). Le phosphore monoatomique a plusieurs formes, l'allotrope noir étant le plus stable d'entre tous. C'est un cristal de Van Der Waals tout comme le graphite, donc les méthodes de fabrication sont très similaires. Par rapport aux autres matériaux du même genre, le phosphore noir est souvent comparé aux dichalcogénure de métaux de transitions (TMDC) et au graphène. Dans cette optique, il se différencie par sa forte anisotropie et sa bande interdite. Son anisotropie offre une masse effective et une mobilité dépendante de la direction cristalline. Comme tous les matériaux 2D, le phosphore noir voit ses propriétés électriques et optiques changer selon le nombre de couche. Sa bande interdite varie entre celle du graphène et des TMDC offrant un domaine d'applications dans l'infrarouge. En effet, sous forme massive, son gap est d'environ 0,33eV. L'étude du phosphore noir bidimensionnel n'a débuté que depuis 2014, donc la recherche est encore très active. Ce mémoire vise à étudier les propriétés du phosphore noir massif en vue de son application dans des dispositifs infrarouges. En effet, sa bande interdite directe pourrait offrir de bonnes performances dans un domaine spectral ayant peu de candidats. L'objectif est de déterminer les mécanismes non radiatifs limitant son efficacité. La méthodologie consiste à prendre des mesures en photoluminescence à plus hautes densité de porteur. Dans le cas de diode électroluminescente (DEL), la recombinaison Auger est le mécanisme limitant et particulièrement pour petit gap comme le BP. C'est l'hypothèse de départ. La fabrication des échantillons est faite par exfoliation mécanique. Il s'agit d'utiliser du ruban adhésif pour amincir et transférer le BP sur un substrat. Les mesures d'intensité de PL en fonction de la température ont révélé l'activation thermique d'un mécanisme non radiatif à une énergie de 49meV. Les mesures de spectres contenant une queue Urbach porte à croire qu'il y a présence de défauts dans le matériau. Des séries de puissance permettent l'observation de la diminution d'efficacité à haute densité de porteur à température ambiante, mais moins à une température inférieure. Un modèle ABC appliqué au phosphore noir est utilisé pour calculer un ratio  $C/B^2$  de coefficient radiatif et coefficient Auger  $\sim 10^{-9}s$  à

température ambiante et  $\sim 10^{-10}$ s à 98K. Plus d'attention sera nécessaire dans le futur si des conclusions sérieuses veulent être faites. En parallèle, une nouvelle méthode de fabrication de contact électrique est aussi développée. Elle permet une interface métal-semiconducteur sans défaut de manière rapide et peu coûteuse. Ces échantillons pourront éventuellement être utilisés pour la mesure d'effets excitoniques dans le phosphore noir très mince. Par contre, les applications de la méthode sont plus vastes. Par exemple, les dispositifs transportant des charges comme les transistors ou les DEL en tireront beaucoup plus avantage dans le futur.

## ABSTRACT

In 2004, a new interest in bidimensional material came to be. Three articles were published in the span of a month about the newly discovered exceptional properties of graphene. Since then, a lot of research has been focused on developing new devices using these 2D materials. They are defined as a single layer of atoms which is called a monolayer. The reduced dimensionality greatly modifies the electrical and optical properties of the material even for a few-layer crystal. Here, only one material is of interest: black phosphorus (BP). Phosphorus can adopt different structures depending on its fabrication process. BP is the most stable allotrope of all, even considering its high sensitivity to oxygen and water. The synthesis of a 2D flake is practically identical to that of graphene with graphite. They are both Van Der Waals solids. For that reason, BP is usually compared to graphene and transition metal dichalcogenide (TMDC) as well. What makes it special is its high anisotropy and its varying bandgap. Depending on the crystal direction, the effective mass of charge carriers and their mobility changes. One consequence would be linear dichroism which has already been measured. The highest hole mobility was measured up to  $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  for a monolayer in the ZZ direction. For the bandgap, BP has the largest tunability with a value of  $\sim 2\text{eV}$  for a monolayer and  $\sim 0.33\text{eV}$  for bulk. Its intrinsic properties combined with external sensitivity give rise to interesting research. Black phosphorus has only been studied in its 2D form since 2014 and the research is still very active. The interest of this work is to study the properties of BP in its bulk form for infrared applications. With its direct bandgap, BP is a good candidate for a region of the spectrum that is in a dire need of better performing devices. The methodology consists of doing photoluminescent measurements in hope to better understand the mechanism of radiative and non-radiative pathways in this material. For a standard light-emitting diode (LED), Auger recombination is the limiting factor especially for smaller bandgaps. Here, it will serve as a starting hypothesis. All the samples, BP flakes, are exfoliated using micromechanical cleavage. This simple method thins the BP flakes using scotch-tape and they are transferred on the substrate afterwards. Temperature dependent measurements revealed the thermal activation of a non-radiative process at  $49\text{meV}$ . A full spectrum containing an Urbach tail confirmed that it might be caused by defects in the material. Power measurements showed a lower PL efficiency at higher power at ambient temperature but not at a lower one. A model for the p-type BP was used to find a ratio  $C/B^2$  of radiative recombination and Auger recombination  $\sim 10^{-9}\text{s}$  at ambient temperature and  $\sim 10^{-10}\text{s}$  at  $98\text{K}$ . More in-depth analysis will be necessary in the future to conclude anything. In parallel, a new method to build electrical

microcontacts is developed. This technique makes building perfect metal-semiconductor interfaces possible at a low price. It was originally designed to make samples to measure excitonic effects in BP which can be done. However, the application is a lot more interesting for electrical devices (LEDs or transistors) that will be built as a continuation of this project.



## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT .....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VIII
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XIV
LISTE DES ANNEXES.....	XVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE .....	4
2.1 Propriétés du phosphore noir.....	4
2.1.1 Structure .....	4
2.1.2 Propriétés électroniques .....	7
2.1.3 Propriétés optiques .....	8
2.2 Mécanismes de photoluminescence dans les matériaux 2D.....	9
2.2.1 Recombinaison Auger .....	11
2.2.2 Passivation électrique .....	13
CHAPITRE 3 FABRICATION DES ÉCHANTILLONS .....	16
3.1 Exfoliation mécanique.....	16
3.1.1 Échantillon utilisé pour la mesure de photoluminescence .....	18
3.2 Système de transfert de matériaux 2D.....	19
3.3 Transfert de contacts électriques .....	22
3.4 Couche séparatrice .....	25
CHAPITRE 4 MONTAGE DE MICRO-PHOTOLUMINESCENCE.....	27

4.1	Montage optique.....	27
4.1.1	Fuites du cryostat .....	30
4.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	31
4.3	Amplificateur à détection synchrone.....	34
4.3.1	Paramètres utilisés pour la prise d'une mesure unique .....	36
CHAPITRE 5 PHOTOLUMINESCENCE DU PHOSPHORE NOIR.....		38
5.1	Dépendance en température de la photoluminescence.....	38
5.2	Dépendance en puissance de la photoluminescence .....	42
CHAPITRE 6 CONCLUSION .....		44
RÉFÉRENCES.....		46
ANNEXES .....		58

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1: Exemple de nanomatériaux avec différentes dimensionnalités. 0D) une nanoparticule, 1D) un nanotube, 2D) une monocouche et 3D) un matériau massif nanostructuré [3]..... 1
- Figure 2: a) Structure atomique du phosphore noir massif [13] et représentation de sa zone de Brillouin [14]. b) Structure atomique du phosphorène vue de côté et de dessus [13]. .....5
- Figure 3: Exemple d'empilement a) à deux couches et b) à trois couches [15].....6
- Figure 4: Photoluminescence du BP pour des épaisseurs de une à cinq couches [22]. Le premier graphique est la longueur d'onde en fonction de l'intensité de PL normalisée. L'émission pour du phosphore noir de une couche à 5 couches est présente. Le second graphique présente la position des maximums en fonction du nombre de couches. ....7
- Figure 5: Comparaison des performances électriques et des valeurs de bande interdite de matériaux 2D. Les chiffres en indice sont les sources de la référence [26]. Les graphiques montrent a) le courant on/off vs la mobilité, b) le temps de réponse vs la responsivité, c) la résistivité vs le coefficient de Seebeck et d) l'étendue des énergie de gap de différents semiconducteurs. ....8
- Figure 6: Spectres d'absorption du BP en fonction de l'énergie de lumière incidente selon différentes épaisseurs (1 à 5, et massif) pour une polarisation selon a) l'axe x (ZZ) et b) l'axe y (AC) [23]. Le chiffre indiqué sur les courbes est la valeur approximative du début d'absorption qui grandit avec l'épaisseur qui diminue. ....9
- Figure 7: Schéma de recombinaison Auger [46]. Un électron dans la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence et transmet leur énergie à un électron. Les deux figures illustrent qu'un petit gap augmente la probabilité que ce mécanisme ait lieu. .... 12
- Figure 8: a) Échantillon de MoS<sub>2</sub> dans une configuration en condensateur. b) Schéma radiatif et non radiatif des excitons et trions dans les matériaux TMDC. La quantité de charges libres dépend du voltage, ce qui modifie la quantité de trion. c) PLQY en fonction de la densité de porteur et du voltage en grille arrière pour le MoS<sub>2</sub>. Un voltage négatif augmente grandement l'efficacité et une densité plus élevée diminue l'efficacité, peu importe le voltage appliqué. .... 13

- Figure 9: Différents types d'excitons : a) schéma des niveaux d'énergies, b) exciton brillant et obscur, c) trion positif et négatif, d) biexciton local et non-local et e) exciton intercouche. [51]  
 ..... 14
- Figure 10: Représentation schématique de quelques méthodes de fabrication du phosphorène [10].  
 En ordre chronologique : exfoliation mécanique, passivation, exfoliation en cisaillement, exfoliation liquide, amincissement par plasma et méthode à ruban adhésif. Seulement la première méthode est utilisée ici. .... 16
- Figure 11: Exfoliation par clivage micromécanique avec Scotch-Tape [55]. Les étapes (a) et (b) sont répétées un nombre de fois. Le dernier transfert (c) sur le substrat de silicium donne les couches les plus minces (d). .... 17
- Figure 12: Schéma de l'échantillon final pour la mesure de photoluminescence. Un flocon de phosphore noir d'environ 50 $\mu$ m de diamètre est transféré directement du ruban adhésif. Le CYTOP a une épaisseur d'environ 250nm. L'aluminium est déposé sur un substrat en Si/SiO<sub>2</sub>(90nm) à une épaisseur d'environ 140nm. .... 19
- Figure 13: a) Schéma du montage expérimental utilisé pour des transferts. Il s'agit d'un microscope ordinaire ayant deux plateformes XY. b) Transfert à l'aide d'un polymère viscoélastique. [59]  
 ..... 20
- Figure 14: a) Fabrication d'une étampe avec un polymère thermoplastique. En haut, le polymère est préparé en vue de son transfert sur l'étampe située en dessous. b) Exemple de transfert avec une étampe thermoplastique. Pour le PC, 80°C permet le ramassage des flocons et 170°C fait fondre le PC finalisant le transfert sur le substrat accepteur. .... 22
- Figure 15: Détermination expérimentale de la barrière de Schottky pour des métaux évaporés et transférés. L'axe x correspond à la fonction de travail du métal et l'axe y est la barrière à l'interface métal-semiconducteur. En noir, le métal est évaporé et en rouge, il est transféré. La valeur  $S = 0.96$  est en excellent accord avec la loi de Schottky-Mott [61]. .... 23
- Figure 16: Étapes de transfert d'un contact sur un flocon de phosphore noir. L'étampe est fabriquée comme pour un transfert standard, mais elle contient déjà l'or. Le BP est ramassé et le tout est transféré sur le substrat accepteur CYTOP/Al. .... 25

- Figure 17: Comparaison de la transmittance du PMMA (vert) et du CYTOP (bleu) en fonction de la longueur d'onde dans le proche infrarouge [64]. Dans le moyen infrarouge, le PMMA cesse de transmettre peu après  $2\mu\text{m}$ , contrairement au CYTOP qui reste efficace jusqu'à environ  $6\mu\text{m}$ . .....25
- Figure 18: a) Simulation de l'efficacité d'émission en fonction de l'épaisseur du CYTOP et de l'aluminium et b) information sur l'épaisseur d'un revêtement de CYTOP par centrifugation. ....26
- Figure 19: Montage expérimental typique pour la mesure de PL [66]. De gauche à droite : le photodétecteur, le spectromètre, le laser, une lentille, la photoluminescence et l'échantillon. ....27
- Figure 20: Montage final de microphotoluminescence : a) le microscope, b) la pompe, c) l'objectif/la collection, d) la détection et e) l'échantillon. ....28
- Figure 21: Apparition de glace sur un substrat de silicium à 98K aux temps a) 0min, b) 5min et c) 10min. Photos prises avec un autre microscope que celui du montage final. ....31
- Figure 22: a) Vue intérieure du spectromètre Bruker Vertex 70. Pour la mesure de PL, aucune source interne n'est ouverte. La PL entre par l'entrée « IN 1 » et le compartiment à échantillon est vide. b) Schéma réel de l'interféromètre arrangé en double pendule inversé à doubles miroirs en coin cubique. [71] .....32
- Figure 23: Schéma simplifié du fonctionnement d'un amplificateur à détection synchrone [73]. La référence  $r(t)$  et le signal  $st$  entre dans un multiplicateur et est intégré par un filtre passe-bas. ....34
- Figure 24: Montage optique d'une mesure de photoluminescence utilisant une modulation mécanique [74]. Le laser, la PL, est modulé par un hacheur optique servant de référence. Le détecteur est connecté à un amplificateur à détection synchrone permettant la démodulation du signal. ....35
- Figure 25: Réponse dans le temps d'un filtre passe-bas en fonction de la constante de temps [75]. L'augmentation de l'ordre du filtre passe-bas augmente le temps d'attente pour une détection stable.....35

Figure 26: Dépendance en température de l'énergie émise par le phosphore noir. L'axe x est l'énergie de la lumière et l'axe y est l'intensité du spectre donné par le spectromètre. La puissance sur l'échantillon est de  $2,55\text{kW/cm}^2$ . .....39

Figure 27: Dépendance en température de la photoluminescence du phosphore noir. L'axe x est l'inverse de la température et l'axe y est la valeur indiquée par le LIA (intégration de la PL). La puissance sur l'échantillon est de  $2,55\text{kW/cm}^2$ . La courbe rouge est un ajustement selon la loi d'Arrhenius. Les paramètres calculés sont :  $Ea = 49 \pm 4 \text{ meV}$  et  $a = 13 \pm 2$  avec une confiance de 95%. .....40

Figure 28: a) Dépendance en puissance de la photoluminescence du phosphore noir. L'axe x est la puissance sur le flocon de BP et l'axe y est la valeur indiquée par le LIA (intégration de la PL). Les points noirs sont pour la température ambiante (293K) et les points blancs pour une température de 98K. Les lignes rouges sont des ajustements du modèle ABC pour un matériau dopé p. b) Exemple de spectre pour une puissance de pompe basse (trait pointillé) et une élevée (trait plein). Quand normalisé, ceux-ci sont pratiquement identiques. ....42

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BP	Phosphore noir (« black phosphorous »)
CaF <sub>2</sub>	Fluorure de calcium
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
FTIR	Transformée de Fourier infrarouge (« Fourier Transform infrared spectroscopy »)
hBN	Nitride de bore hexagonal (« hexagonal boron nitride »)
HeNe	Hélium-Néon
IPA	Isopropanol
KBr	Bromure de potassium
LED	Diode électroluminescente (« light-emitting diode »)
LIA	Amplificateur à détection synchrone (« lock-in amplifier »)
MCT	Tellurure de mercure-cadmium (« mercury cadmium telluride »)
MoS <sub>2</sub>	Disulfure de molybdène
OPD	Différence de chemin optique (« optical path difference »)
PC	Polycarbonate
PDMS	polydimethylsiloxane
PL	Photoluminescence
PLQY	Efficacité quantique en photoluminescence (« photoluminescence quantum yield »)
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PPC	Polypropylène carbonate
RS	Balayage rapide (« rapid-scan »)
SNR	Rapport signal sur bruit (« signal to noise ratio »)
SS	Balayage pas-à-pas (« step-scan »)

$T_f$	Température de fusion
$T_v$	Température de transition vitreuse
TMDC	Dichalcogénure de métaux de transitions (« transition metal dichalcogenide »)
$WSe_2$	Diséléniure de tungstène
ZPD	Différence de chemin optique nulle (« zero path difference »)
$\tau$	Constante de temps du filtre passe-bas d'un LIA



**LISTE DES ANNEXES**

Annexe A Contacts électriques .....	58
Annexe B Étude de dissolution du PC sur du CYTOP .....	59
Annexe C Puissance mesurée vs sur l'échantillon .....	60
Annexe D Flocon de BP utilisé pour les mesures .....	60
Annexe E Ajustement de la PL .....	61
Annexe F Spectre en puissance .....	62

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'intérêt actuel pour les matériaux bidimensionnels a commencé avec la publication d'un article en 2004 mettant en évidence l'utilité du graphène dans des transistors [1]. Ce matériau avait déjà été théorisé par Pr Philip Russell en 1947 [2], mais n'avait jamais été plus exploré. Cette publication est celle qui a non seulement valu un prix Nobel de la physique en 2010, mais qui a été précurseur à la découverte future des propriétés mécaniques, électriques et optiques hors du commun du graphène. En parallèle, plusieurs matériaux ayant une structure similaire ont été synthétisés, tous ayant des propriétés uniques. C'est donc dire que le graphène a donné naissance à une nouvelle gamme de matériaux dont un de ceux-ci est le sujet de l'étude présentée.

Ces matériaux s'insèrent dans la catégorie des nanomatériaux, matériaux dont une ou plusieurs dimensions sont de taille nanométrique, de l'ordre de  $10^{-9}$ m. La Figure 1 donne des exemples en fonction de différentes dimensionnalités. La catégorie d'intérêt est les matériaux bidimensionnels qui sont caractérisés par un assemblage d'atomes formant un feuillet d'une seule couche de ceux-ci. Ils sont aussi appelés matériaux monocouche ou 2D en contraste avec un cristal solide massif 3D ou simplement « bulk ». L'épaisseur est nanométrique, mais le feuillet peut s'étendre dans les autres dimensions de l'espace d'où son appellation. Beaucoup de matériaux peuvent être synthétisés sous forme bidimensionnelle, une encyclopédie est trouvée au 2D MatPedia en contenant plus de 6000. Dans le cas du graphène sa contrepartie solide est le graphite qui est connu de tous par son utilisation dans le crayon à mine. Pour distinguer le massif du 2D, il est d'usage de rajouter le suffixe -ène. La définition de 2D peut se voir être étendue à quelques couches d'atomes tant que les effets du confinement peuvent être observés.

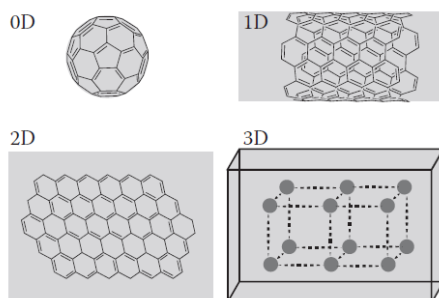


Figure 1: Exemple de nanomatériaux avec différentes dimensionnalités. 0D) une nanoparticule, 1D) un nanotube, 2D) une monocouche et 3D) un matériau massif nanostructuré [3].

Par leurs propriétés électriques, optiques et thermiques fascinantes, ces matériaux se sont insérés dans la recherche clé pour la prochaine génération d'électronique. La portée des matériaux 2D dans la recherche est très grande : le génie électrique (transistor, antenne), le génie énergétique (batterie, électrode, distillerie), le génie biomédical (bio senseur, médicament), le génie mécanique (lubrifiant, protection) et le génie chimique (catalyseur, anti-corrosion) pour n'en nommer que quelques-uns. Le génie physique en tire particulièrement beaucoup d'applications : panneaux solaires, modulateurs, détecteur photosensible, etc. La recherche présentée s'insère dans la caractérisation et l'explication des phénomènes ayant lieu dans ces matériaux dans le but d'optimiser leur fonctionnement dans divers dispositifs optoélectroniques.

Dans le cadre de ce projet, un seul matériau est étudié. Il s'agit du phosphore noir qui est une forme, un allotrope, du phosphore [4]. La population générale réfère souvent aux composés organophosphorés comme étant du « phosphore ». En effet, le rôle de ces composés en biochimie reste un des plus importants pour la vie sur Terre. Les meilleurs exemples sont l'ADN et les pesticides. Tous les étudiants ayant fait des cours de biologie ont certainement entendu parler du cycle du phosphore soit le cycle biogéochimique des phosphates. Cependant, lorsqu'il est question de ces exemples, il s'agit de composés contenant du phosphore et non de phosphore pur. Un cristal de phosphore peut être modifié pour prendre différentes formes selon les conditions dans lesquelles il est mis. Par exemple, en le chauffant, en le mettant sous haute pression ou même en l'exposant à la lumière du soleil. Chacune de ses formes est par usage différencié par la couleur qu'il prend. La forme la plus connue est le phosphore blanc (ou jaune) qui est pyrophorique et excessivement instable. Vu ses propriétés réactives, il est utilisé comme explosif [5]. Le phosphore rouge se retrouve dans tous les supermarchés sur le grattoir d'une boîte d'allumettes. C'est le cas depuis 1851, date à laquelle Arthur Albright a industrialisé la fabrication du phosphore rouge [6]. Le phosphore noir massif n'a aucune utilité industrielle pour le moment. C'est l'allotrope le plus stable et c'est seulement après sa synthèse sous forme bidimensionnelle que la communauté scientifique y a prêté plus d'attention. Du premier coup d'œil, la forme cristalline du phosphore noir, ou BP (« black phosphorus »), est intéressante par sa structure ressemblant à celle du graphite. Tout comme ce dernier, il peut être synthétisé en monocouche pour former du phosphorène. Le « noir » est omis, puisqu'il s'agit de la seule forme du phosphore avec ce trait caractéristique. L'intérêt pour le phosphore noir a été ravivé en 2014 [7] [8] [9], donc la situation actuelle correspond encore à une recherche fondamentale. Le dispositif fabriqué par Li et al est un transistor sur silicium avec

contacts en or prouvant la remarquable mobilité dépendante de l'épaisseur. Celui fabriqué pratiquement simultanément par Liu et al [8] est le même dispositif, mais avec un seul feuillet de BP. La première mesure en photoluminescence a été faite montrant encore une fois la variabilité des propriétés du phosphore noir en fonction de son épaisseur, ainsi qu'une forte anisotropie de transport électronique. Suite à ces premières découvertes, la communauté des matériaux bidimensionnels a pu mesurer plusieurs des propriétés prédites par des simulations auparavant qui seront discutées au courant du mémoire. Malgré les multitudes de mesures, la compréhension et l'optimisation de ce matériau restent encore nécessaires pour la fabrication de dispositif. Avec ce qui est connu de ses propriétés, le phosphore noir a du potentiel pour les applications suivantes : les transistors, les résonateurs nanomécaniques, la photovoltaïque, les photodétecteurs, les batteries et les senseurs [10].

Ce mémoire a comme sujet principal l'observation des phénomènes causant la perte d'efficacité du phosphore noir sous injection lumineuse. Les matériaux semiconducteurs massifs utilisés dans les diodes électroluminescentes subissent une perte d'efficacité appelée « droop » lorsqu'elles sont mises sous un fort courant [11]. L'objectif de cette recherche est d'observer cette baisse d'efficacité pour le phosphore noir et déterminer quel pourraient être les phénomènes en jeu. La méthodologie consiste à fabriquer des échantillons en utilisant des méthodes connues et faire des mesures en photoluminescence. Ces mesures permettront d'en comprendre plus sur les mécanismes limitant du phosphore noir et comment éventuellement les contourner pour produire des dispositifs plus efficaces.

Le texte présente une revue de littérature résumant les propriétés connues du phosphore noir jusqu'à présent et l'avancement de la recherche à ce sujet. La seconde partie du chapitre contient la théorie et les développements associés à la recombinaison Auger dans le phosphore noir spécifiquement et d'autres phénomènes reliés. Suivant la revue, une explication étoffée de la méthode de fabrication des échantillons est décrite. La fabrication est un élément important, car elle peut modifier le comportement de l'échantillon. Pour aider à pallier un problème connu, une nouvelle méthode de fabrication de contact électrique est aussi développée. Le chapitre suivant traitera de la méthodologie de mesure : la microphotoluminescence dans le moyen infrarouge. Cette mesure est particulière et est un facteur limitant l'avancée des recherches sur le phosphore noir massif, ainsi sa compréhension est indispensable. Finalement, les résultats en photoluminescence ayant été récoltés sont présentés incluant une discussion sur la continuité du projet.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Le phosphore est un élément du tableau périodique ayant le numéro atomique 15 dans le groupe 15<sup>1</sup>. Il est le 11<sup>e</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre [4] et un élément essentiel à la vie sur Terre. L'intérêt ici est pour sa forme monoatomique la plus stable. Comme il a été mentionné dans l'introduction, le phosphore a plusieurs allotropes, mais le phosphore noir est le sujet de cette recherche. Cette section vise à approfondir deux sujets essentiels à l'étude présentée. En premier lieu, un résumé des propriétés du phosphore noir et ce qui est unique avec ce matériau par rapport aux autres matériaux bidimensionnels. Où est rendue la recherche et à quel endroit est-ce que ce mémoire vient s'insérer. Ensuite, une revue étendue de la photoluminescence pour les matériaux 2D en général. Quels sont les mécanismes cachés derrière ce phénomène, comment les matériaux 2D se différencient de leur contrepartie massive et qu'est-ce qui limite leur efficacité?

### 2.1 Propriétés du phosphore noir

#### 2.1.1 Structure

Le phosphore noir, tout comme le graphite, est un solide de Van der Waals; un empilement de couches bidimensionnel qui est relié par la force du même nom. Cette force n'est pas une liaison chimique et elle est souvent référée comme étant faible par rapport à celle-ci. C'est une raison pour laquelle ces solides ont souvent une faible dureté. À condition ambiante, un cristal de phosphore noir massif, « bulk », a une structure orthorhombique. Sous différentes conditions de température et de pression, il est possible de la changer pour une structure rhomboédrique et même cubique dans laquelle il devient métallique. Seulement le cas ambiant est considéré ici. La cellule primitive contient 8 atomes et son groupe d'espace est  $Cmce^2$  où  $C$  indique un système orthorhombique à base centrée [12].

---

<sup>1</sup> Le phosphore est dans le groupe 15, un pnictogène, du tableau périodique. Il est toutefois référé comme un matériau du groupe V (cinq) lorsqu'il est question de physique des semiconducteurs.

<sup>2</sup> Le groupe d'espace no.64 est le  $Cmce$  qui était anciennement  $Cmca$ . Quelques groupes ont été modifiés en 1992.

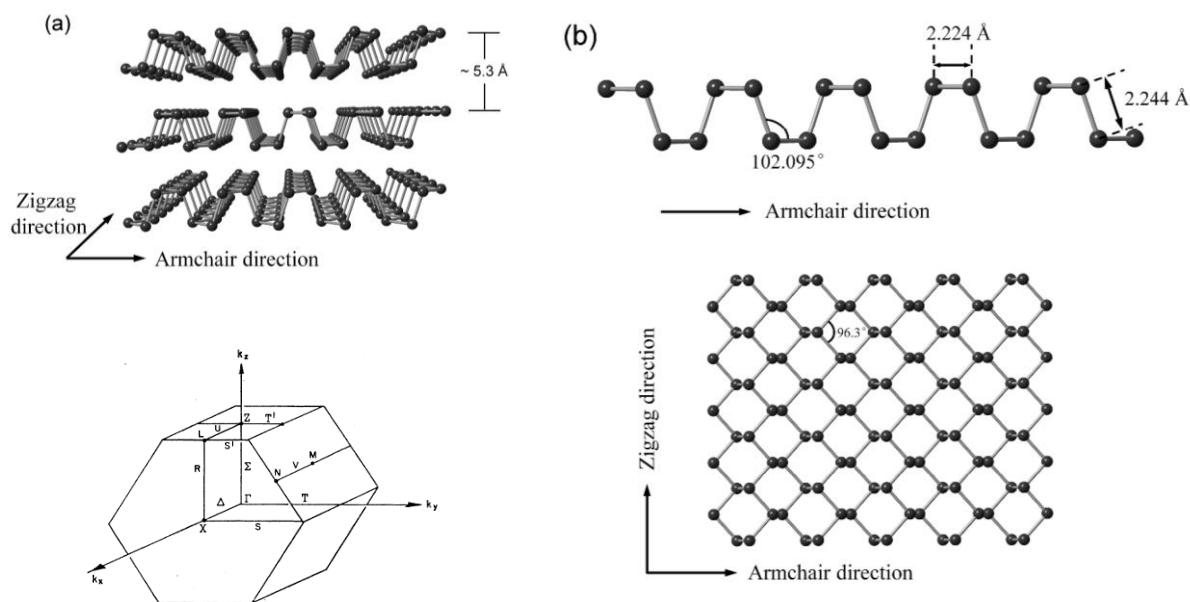


Figure 2: a) Structure atomique du phosphore noir massif [13] et représentation de sa zone de Brillouin [14]. b) Structure atomique du phosphorène vue de côté et de dessus [13].

Lorsqu'un feuillet est séparé du BP massif, la monocouche résultante se nomme phosphorène. La cellule primitive contient 4 atomes et son groupe d'espace est  $Pmna$  où  $P$  indique un système orthorhombique simple. Le phosphorène a une structure plissée en nid d'abeille. Le mot plissé, de l'anglais « pucker » ou « pleated », définit l'allure non aplatie du feuillet. Le mot nid d'abeille, de l'anglais « honeycomb », est un cas spécial du réseau de Bravais bidimensionnel hexagonal. Ce réseau est reconnaissable par l'absence d'atome central au milieu des hexagones. En fait, le « vrai » réseau de Bravais apparaît si les hexagones sont utilisés comme base d'un point du réseau formant ainsi un réseau hexagonal. En d'autres mots, le centre des hexagones forme le réseau de Bravais. La forme spéciale du feuillet confère des propriétés très anisotropiques au phosphore noir qui seront discutés aux prochaines sections. C'est une raison pour laquelle dans la littérature, une distinction importante est faite par rapport à deux directions. La direction « zigzag » (ZZ) fait référence à l'allure des atomes qui sont coplanaires. La direction « armchair » (AC) fait référence à l'allure plissée des atomes vue de face à la Figure 2b). À noter que pour le graphène, cette direction est aussi appelée AC, car une structure en nid d'abeille complètement coplanaire est plissée, mais dans le plan. Dans un système de coordonnées cartésien à 3 dimensions, la direction AZ est le  $x$  et la direction ZZ est le  $y$ . Les atomes de phosphore ont une hybridation  $sp^3$  dont 3 liens sont avec 3

autres atomes de phosphore et une paire d'électrons est seule. Ce type d'hybridation a une forme tétraédrique ce qui peut expliquer la forme pliée de la direction AC.

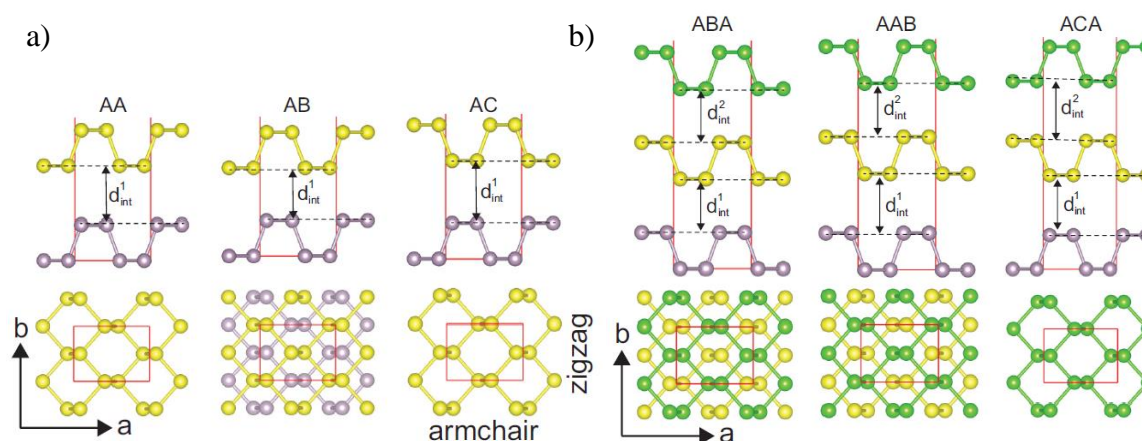


Figure 3: Exemple d'empilement a) à deux couches et b) à trois couches [15].

Il a été mentionné que les propriétés du phosphore noir changent avec son épaisseur, soit le nombre de couches total. Toutefois, le type d'empilement est aussi une caractéristique géométrique importante qui a été étudiée en simulation [15] [16] [17]. Il existe plusieurs possibilités d'empilements pour les couches doubles et encore plus pour les couches triples, voir la Figure 3. L'empilement le plus étudié est de type AB-. Il a été démontré comme ayant l'énergie totale la plus basse lui conférant le plus de stabilité. C'est en fait l'empilement retrouvé dans un cristal de BP massif. Ces exemples sont de type translationnel, mais il est possible de donner un angle de rotation entre les couches superposées pour former une nouvelle périodicité : c'est ce qui est appelé un « moiré » [18]. L'ouverture de toutes ces nouvelles possibilités de recherche est référée comme le « twisted-angle ». Par exemple, Zhao [19] et al ont mesuré un grand changement dans l'énergie de la bande interdite pour différent angle d'empilement de bicouches de BP. La conclusion est que ce changement est dû aux fortes interactions entre les couches, un thème récurrent lorsqu'il est question du BP comparativement aux autres matériaux 2D. Hu et al [20] explique que les paires seules d'électrons causées par l'hybridation  $sp^3$  sont orientées hors du plan et interagissent fortement avec les couches adjacentes : un lien « quasi covalent ». Combinés avec des changements structurels dépendant du nombre de couche, les simulations ab initio ont tendance à être plus compliquées.

## 2.1.2 Propriétés électroniques

Les premières propriétés ayant été mesurées sont la structure de bande variable avec l'épaisseur et la haute mobilité des trous dans le phosphorène [8]. Plusieurs groupes ont simulé les propriétés électriques du phosphore noir en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) le long des lignes de haute symétrie, points critiques, de la zone de Brillouin [21]. Pour chacun, le résultat est que l'énergie de la bande interdite, le « gap », grandit avec la diminution du nombre de couches. Expérimentalement, cette variation peut dépendre des méthodes d'exfoliations, des traitements de surface ou de l'encapsulation. La Figure 4 présente un exemple de photoluminescence dans les conditions les plus simples soit une exfoliation mécanique directe sur du silicium. De plus, les pointes de la bande de valence et de conduction formant le gap sont toujours alignées, indiquant un gap direct peu importe l'épaisseur.

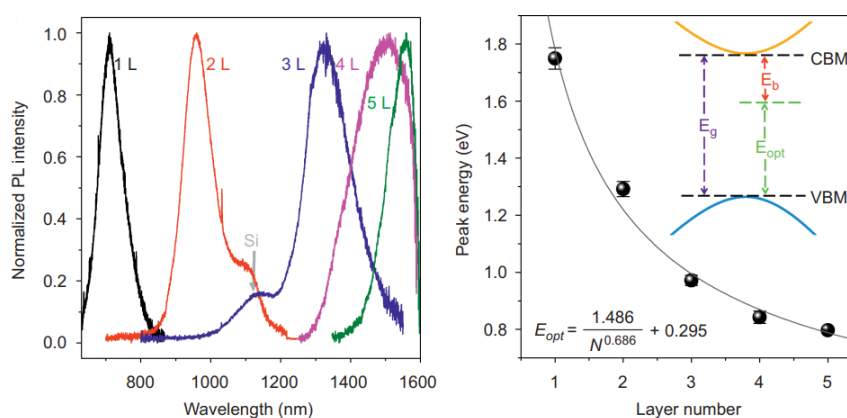


Figure 4: Photoluminescence du BP pour des épaisseurs de une à cinq couches [22]. Le premier graphique est la longueur d'onde en fonction de l'intensité de PL normalisée. L'émission pour du phosphore noir de une couche à 5 couches est présente. Le second graphique présente la position des maximums en fonction du nombre de couches.

La mobilité des porteurs de charge est la seconde propriété ayant attiré l'attention. Des groupes de recherche ont mesuré des mobilités variant avec l'épaisseur et allant jusqu'à  $\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [7]. Qiao et al [23] ont même simulé une mobilité de  $\sim 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La Figure 5 fait un bon résumé des propriétés calculées et mesurées dans la littérature. Un caractère qui diffère le BP de la plupart des autres semiconducteurs 2D est son anisotropie. La masse effective des électrons et des trous est différente selon la direction [8]. Selon Qiao et al [23], la mobilité des trous peut être jusqu'à 38 fois plus grande dans la direction AC que dans la direction ZZ, ce qui est appelé couramment



l'anisotropie « in-plane ». La Figure 5 présente d'autres caractéristiques électriques importantes pour la fabrication de dispositif. Le caractère qui en ressort est que le BP est souvent un compromis entre le graphène et les TMDC. Cette figure montre aussi l'étendue de la gamme de bandes interdites possible. Elle est située entre celle du graphène et des TMDC ce qui rend le BP excessivement attrayant pour des applications infrarouges. Outre ses propriétés électriques intrinsèques, des études plus récentes ont fait varier la bande interdite de 3,7-7,7 $\mu\text{m}$  à l'aide d'un champ électrique [24] et de 2,3-5,5 $\mu\text{m}$  en pression-compression du substrat [25].

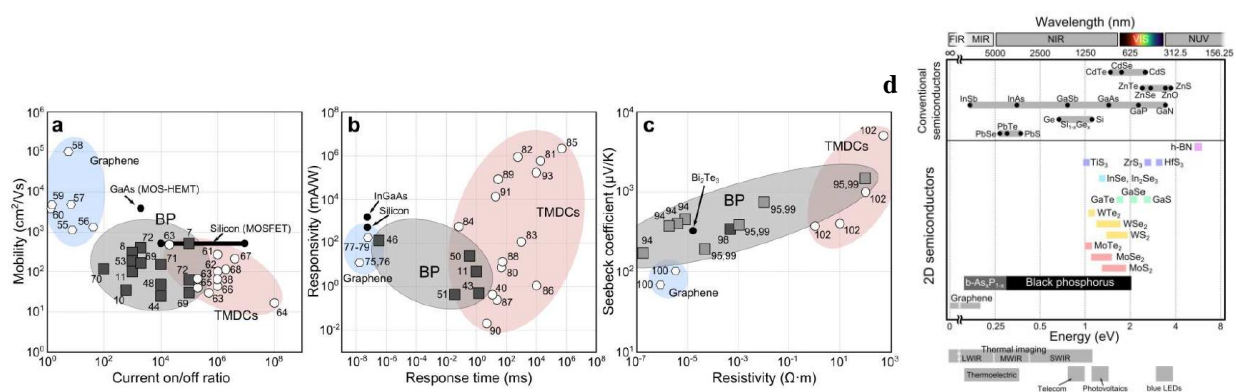


Figure 5: Comparaison des performances électriques et des valeurs de bande interdite de matériaux 2D. Les chiffres en indice sont les sources de la référence [26]. Les graphiques montrent a) le courant on/off vs la mobilité, b) le temps de réponse vs la responsivité, c) la résistivité vs le coefficient de Seebeck et d) l'étendue des énergie de gap de différents semiconducteurs.

### 2.1.3 Propriétés optiques

La spectroscopie Raman a été utilisée comme outil pour l'étude des phonons dans le BP. Même avant sa synthèse en 2D, plusieurs modes ont été prédits [27] [28]. Trois modes vibrationnels forts ont été grandement étudiés :  $A_g^1$  ( $362\text{cm}^{-1}$ ),  $B_{2g}$  ( $440\text{cm}^{-1}$ ) et  $A_g^2$  ( $467\text{cm}^{-1}$ ). Dans une configuration en rétrodiffusion et un pompage perpendiculaire, seulement ces trois modes sont observables. La diffusion de ces modes est changée par l'angle d'incidence [29], la polarisation [30], la longueur d'onde [31], la température [32]. Certains modes apparaissent pour une polarisation hors du plan et sont seulement observables aux extrémités d'un flocon [33]. Beaucoup d'autres modes ont été prédits et observés [34]. Malgré ces avancements, certains thèmes restent

encore à être étudiés. De bons exemples sont la spectroscopie Raman risonnante (pour l'étude des défauts par exemple) ou l'étude des modes Raman pour du phosphore noir oxydé.

Quelques groupes ont tenté des mesures de types pompe-sonde sur le BP massif [35] [36] [37] [38]. Les conclusions pour les mesures en polarisation sont, pour l'instant, que l'anisotropie est augmentée sous un régime d'injection fort. Aussi, la polarisation de la pompe a beaucoup moins d'importance que celle de la sonde sur la réflexion/transmission transitoire, malgré une absorption dichroïque linéaire. En effet, des spectres d'absorption ont révélé un comportement dichroïque de BP à n'importe quelle épaisseur (voir Figure 6). C'est-à-dire que le comportement en absorption change selon la polarisation de la lumière incidente montrant encore une fois une forte anisotropie.

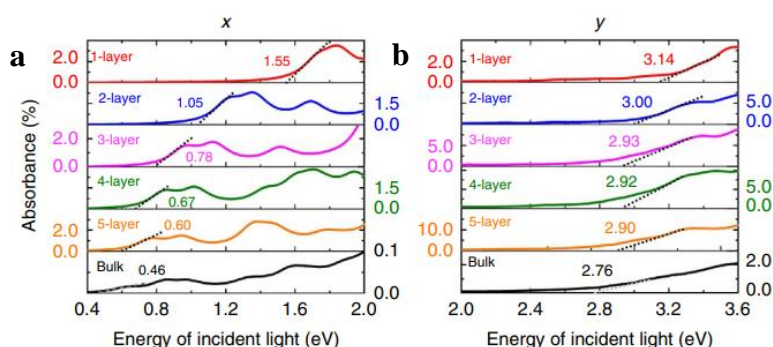


Figure 6: Spectres d'absorption du BP en fonction de l'énergie de lumière incidente selon différentes épaisseurs (1 à 5, et massif) pour une polarisation selon a) l'axe x (ZZ) et b) l'axe y (AC) [23]. Le chiffre indiqué sur les courbes est la valeur approximative du début d'absorption qui grandit avec l'épaisseur qui diminue.

Les propriétés optiques non linéaires ont aussi été étudiées. Hanlon et al [39] ont montré pour la première fois que le BP a des propriétés d'absorbant saturable en utilisant une exfoliation en phase liquide. Par la suite, plusieurs articles ont finalement conclu que sa performance est en fait meilleure que le graphène et que cette propriété peut être contrôlée par la taille et l'épaisseur des cristaux fabriqués [40] [41] [42] [43] [44]. Il serait possible dans le futur de l'utiliser en optique non linéaire pour des applications telles que le « q-switching » ou le « mode-locking ».

## 2.2 Mécanismes de photoluminescence dans les matériaux 2D

La spectroscopie par photoluminescence est un outil important pour l'étude des matériaux semiconducteurs et leurs applications optoélectroniques. L'examen de la largeur, la position

et l'intensité des pics d'un spectre de PL offre de l'information sur le matériau étudié. Elle permet l'étude des événements radiatifs et non radiatifs, de la structure de bande, des traits excitoniques et beaucoup d'autres caractéristiques. Cette section vise à décrire ce phénomène et ce qui peut être responsable de sa basse efficacité.

La luminescence est l'émission de lumière, photons, par un matériau luminescent soumis à une source externe d'énergie. Si cette source est de la lumière, le phénomène est appelé photoluminescence. L'énergie de la lumière incidente est absorbée et stimule des transferts d'électrons à l'intérieur du matériau qui en se désexcitant émettront de la lumière. Pour les matériaux semiconducteurs, cette émission de lumière est causée par la recombinaison radiative d'excitons : une quasi-particule formée du couplage entre un électron et un trou. Le comportement en photoluminescence est dépendant des propriétés électroniques (structure de bande, transport des porteurs de charge, etc.), des propriétés optiques (réflexion, absorption) et des propriétés structurales (défaut, passivation, etc.) du matériau et ainsi, cette expérience fournit beaucoup d'information sur celles-ci. Par-dessus ces propriétés intrinsèques, les conditions externes du matériau peuvent elles aussi changer les propriétés en photoluminescence comme la température, le dopage, le substrat, les défauts, etc. Cette étude s'avère indispensable pour comprendre un matériau et pour un ingénieur, la compréhension des chemins radiatifs et non radiatifs affectant l'efficacité d'un dispositif optoélectronique.

Les matériaux 2D se distinguent de leur contrepartie massive par leur dimensionnalité. Moins de matériaux dans une dimension diminuent l'écrantage des champs électriques [3]. Cette diminution d'écrantage diélectrique combiné à un confinement quantique augmente les interactions de Coulomb donnant lieu à des paires électron-trou fortement lié. Puisque ces excitons sont confinés sur un plan, leur rayon de Bohr est plus petit que celui d'un matériau massif changeant les longueurs d'onde absorbées et émises. C'est aussi une raison pour laquelle les propriétés de ces matériaux sont accordables. Ils sont très sensibles à leur interface, donc un changement de substrat, de nombre de couches, ou autre stimulus externe modifie leurs propriétés. Le BP se distingue par ses grands changements, son gap variant de  $\sim 0.3\text{eV}$  à  $\sim 2\text{eV}$  en est un bon exemple. C'est pour dire que les propriétés optiques des semiconducteurs bidimensionnels sont dominées par des effets excitoniques. Cette particularité de la réduction de dimensionnalité avait déjà été prédite en 1984 [45].

Les causes d'efficacité de luminescence basse ont été étudiées sur d'autres matériaux et les mécanismes non radiatifs responsables sont l'annihilation exciton-exciton, la capture d'exciton par des défauts et la diffusion de phonon. Les travaux présents consistent alors à mesurer l'émission en PL du phosphore noir pour différente densité de porteur (puissance de pompe) afin d'observer les densités à laquelle l'efficacité est diminuée.

### 2.2.1 Recombinaison Auger

La recombinaison Auger est connue comme étant un facteur limitant les performances des dispositifs émissifs. Il a été mentionné précédemment que les interactions de Coulomb dans les matériaux ayant une dimensionnalité réduite sont plus importantes. Les matériaux 2D ont alors des excitons fortement liés. La présence de plusieurs excitons mène alors à une annihilation exciton-exciton plus rapide causé par la recombinaison Auger. Toutefois, l'expérience se fera avec un flocon massif sous une injection « faible ». La Figure 7 est une représentation schématique du phénomène dans ces conditions, c'est-à-dire sans l'intervention d'excitons. C'est une interaction à trois particules dans laquelle une paire électron-trou se recombine et transfère son énergie à une troisième particule, un électron ou un trou. Celui-ci se relaxe et pourra éventuellement se recombinaison. Le résultat est la perte non radiative d'un exciton et donc, la diminution de l'efficacité de PL. Un autre facteur influençant la recombinaison Auger est la taille de la bande interdite. En effet, ce processus doit satisfaire à la conservation d'énergie et de quantité de mouvement. C'est-à-dire que l'énergie de recombinaison électron-trou correspond à celle à l'énergie donnée à l'électron. Pour un petit gap, ces conditions sont satisfaites par des porteurs plus proches de l'extrémité de la bande [46] où la concentration de porteur est plus grande.

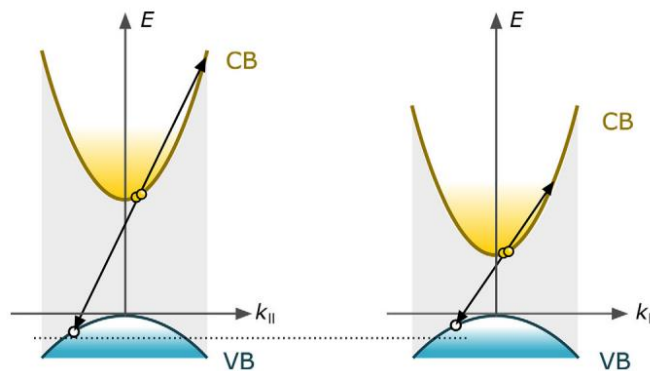


Figure 7: Schéma de recombinaison Auger [46]. Un électron dans la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence et transmet leur énergie à un électron. Les deux figures illustrent qu'un petit gap augmente la probabilité que ce mécanisme ait lieu.

Pour cette raison, le phosphore noir est étudié avec ce phénomène en tête. Des mesures avec différentes puissances de pompe révéleront la densité de porteur à laquelle l'effet Auger est important. Voici un modèle ne considérant seulement la recombinaison de porteurs de charge dans un matériau massif. [47]. L'équation (1) est un modèle simplifié pour une excitation constante dans laquelle  $G$  est la densité de porteurs photogénérés,  $k$  est les coefficients de recombinaison bande à bande,  $\tau_n$  et  $\tau_p$  correspondent aux temps de recombinaison Shockley-Read-Hall pour les électrons et les trous, et  $C_n$  et  $C_p$  sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous.

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n = G_{int} - k(np - n_i^2) - \frac{np - n_i^2}{\tau_p n + \tau_n p} - C_n n(np - n_i^2) - C_p p(np - n_i^2) \quad (1)$$

En considérant que phosphore noir est dopé  $p$  naturellement et une injection faible, alors le régime est  $n = \delta n$  et  $p = p_0$ . Il en découle l'équation (2) à l'équilibre qui est vrai quand  $\delta n \ll p_0$ . Le coefficient  $A \approx \frac{1}{\tau_n}$  est la recombinaison SRH, le coefficient  $B = k$  est la recombinaison radiative et le coefficient  $C \approx C_n$  est la recombinaison Auger.

$$G_{int} \approx A\delta n + B\delta n p_0 + C\delta n^2 p_0 \quad (2)$$

Cette équation peut s'écrire pour le cas spécifique d'une expérience de photoluminescence en fonction de la puissance de pompe. Puisque le coefficient  $B$  correspond à l'émission, alors la photoluminescence s'exprime comme  $L \sim \delta n$ . Considérant que l'absorption de la pompe génère les porteurs, le terme de densité de porteurs de charge générée par seconde s'exprime comme  $G_{int} \sim P$  où  $P$  est la densité de puissance de la pompe. Le BP est un semiconducteur à bande interdite directe, donc la recombinaison radiative est supposée efficace ( $B \gg A$ ) donnant l'équation (3).

$$\delta n^2 + \frac{B}{C} \delta n - \frac{G_{int}}{C p_0} = 0 \quad (3)$$

$$\delta n = \frac{1}{2} \left( -\frac{B}{C} + \sqrt{\frac{B^2}{C^2} + \frac{4G_{int}}{C p_0}} \right)$$

## 2.2.2 Passivation électrique

À cause des interactions de Coulomb importantes dans les matériaux 2D, les excitons peuvent capturer une charge additionnelle pour former un trion. Les excitons ont une charge totale neutre, contrairement aux trions qui peuvent être positifs, pour la capture d'un trou, ou négatifs, pour la capture d'un électron. Ils sont parfois appelés excitons positifs ou négatifs. Ils ont été théorisés par Lampert [48] en 1958 et observés pour la première fois en 1993 dans un puits quantique en tellure de cadmium [49]. Lors de cette expérience, l'observation de trions a été possible seulement à basse température. Toutefois, les semiconducteurs bidimensionnels, par leurs fortes interactions de Coulomb, ont des excitons fortement liés confèrent un caractère excitonique important même à température ambiante. La prise en compte des trions devient importante, car leur densité peut changer les propriétés de transport et les propriétés optiques du matériau.

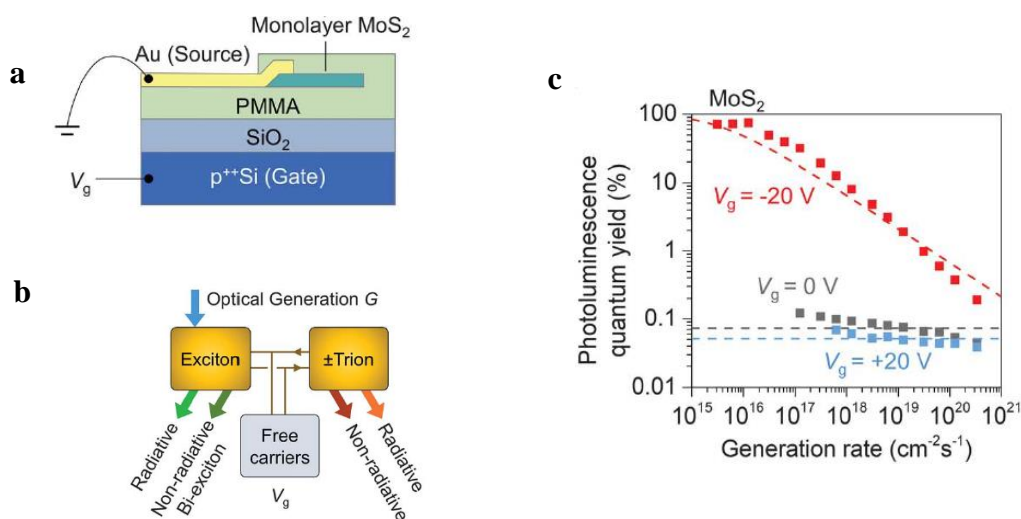


Figure 8: a) Échantillon de MoS<sub>2</sub> dans une configuration en condensateur. b) Schéma radiatif et non radiatif des excitons et trions dans les matériaux TMDC. La quantité de charges libres dépend du voltage, ce qui modifie la quantité de trion. c) PLQY en fonction de la densité de porteur et du voltage en grille arrière pour le MoS<sub>2</sub>. Un voltage négatif augmente grandement l'efficacité et une densité plus élevée diminue l'efficacité, peu importe le voltage appliqué.

Les travaux de Lien et al [50] présente un modèle faisant intervenir les excitons et les trions. Pour un semiconducteur intrinsèque, les excitons sont neutres. Si les charges majoritaires sont positives, comme c'est le cas dans le phosphore noir qui est dopé p naturellement, les excitons peuvent devenir des trions positifs. Ces trions sont intimement liés aux porteurs de charges majoritaires

fournissant les 3 particules les composants. Ainsi, si un champ électrique est appliqué sur le matériau, un dopage électrostatique, la densité de trions devrait être modifiée. L'observation de la modification de l'efficacité quantique en fonction de ce voltage permet d'en comprendre plus sur le rôle de ces quasi-particules. La Figure 8 présente un exemple effectué avec du disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ), un TMDC. En résolvant les équations et en comparant les temps de vie radiatifs et non radiatifs des excitons et des trions, il a été conclu que les excitons et les trions sont respectivement radiatif et non radiatif pour ce matériau. L'application d'un champ négatif limite la formation des trions en diminuant la quantité de trous disponibles ayant pour effet d'augmenter le PLQY. Les excitons étant neutres n'interagissent pas avec les défauts du matériau. C'est ce qui définit une « passivation électrique » soit une passivation ne nécessitant aucune intervention chimique. L'échantillon fabriqué au chapitre 3.3 pourra être utilisé dans le futur pour étudier ces phénomènes dans le BP.

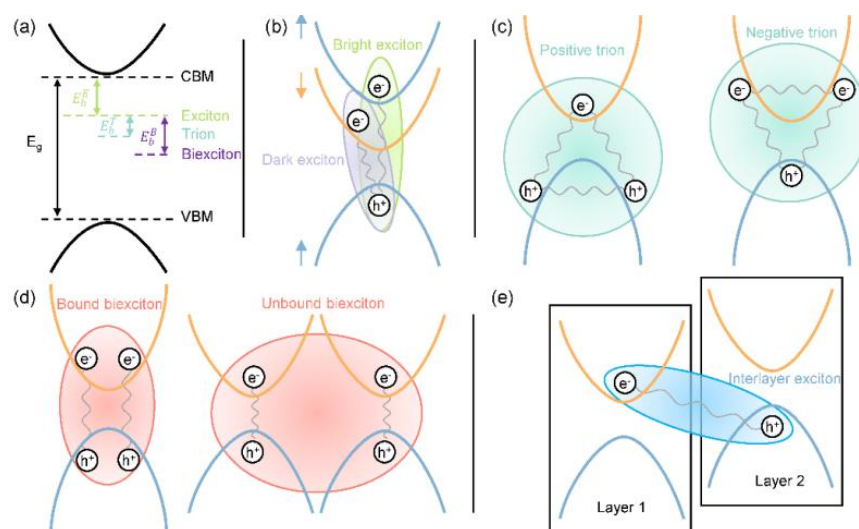


Figure 9: Différents types d'excitons : a) schéma des niveaux d'énergies, b) exciton brillant et obscur, c) trion positif et négatif, d) biexciton local et non-local et e) exciton intercouche. [51]

Les théories excitoniques ont permis d'expliquer le comportement de certain matériau là où un modèle ABC avec de la recombinaison Auger n'a pas pu fonctionner. La Figure 9 illustre plusieurs de ces particules. Un exemple intéressant est les excitons obscurs. Il a été démontré que la bande de conduction la plus basse du diséléniure de tungstène ( $\text{WSe}_2$ ) a un spin opposé à la bande de valence la plus haute. Des bandes ayant des spin opposés forme des excitons ayant un spin total  $S_z = \pm 1$  soit une transition interdite [52] [53]. Ces excitons auront des temps de vie plus longs. La Figure 8 a une baisse d'efficacité à plus haute densité de porteur ce qui n'a pas pu être associé à de

la recombinaison Auger. L'émission non radiative est en fait augmentée par la création de biexciton soit l'interaction entre deux excitons ayant formée une quasi-particule liée. Ceux-ci sont habituellement non-radiatif et se dissocie. À température plus basse, leur émission est toutefois mesurable comme dans le WSe<sub>2</sub> [54].



## CHAPITRE 3 FABRICATION DES ÉCHANTILLONS

La mesure de photoluminescence nécessite la fabrication d'échantillons à plusieurs couches. Cette section vise à décrire les méthodes de fabrications des différentes couches, en particulier celle du phosphore noir. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la fabrication de couche mince de matériau bidimensionnel, mais seulement l'exfoliation mécanique a été utilisée pour ce projet. Pour la fabrication d'un échantillon permettant la mesure du sous-chapitre 2.2.2, une étape supplémentaire pour l'ajout de contact électrique est nécessaire. Toutefois, l'auteur utilise une nouvelle méthode jamais utilisée au laboratoire. Il s'agit d'une méthode maison de transfert des contacts, une méthode très récemment développée dans la communauté.

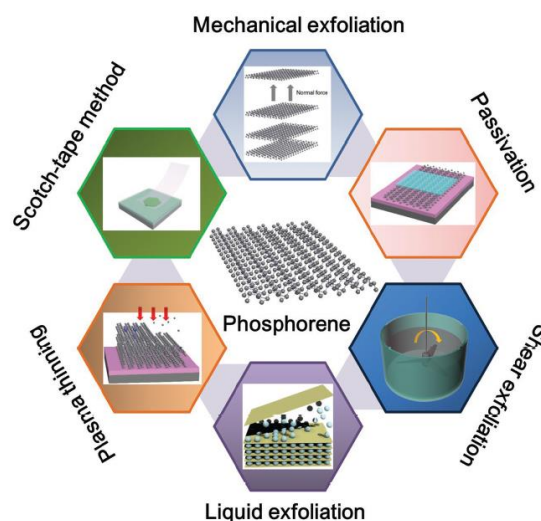


Figure 10: Représentation schématique de quelques méthodes de fabrication du phosphore [10]. En ordre chronologique : exfoliation mécanique, passivation, exfoliation en cisaillement, exfoliation liquide, amincissement par plasma et méthode à ruban adhésif. Seulement la première méthode est utilisée ici.

### 3.1 Exfoliation mécanique

La fabrication de matériaux bidimensionnelle reste un des facteurs les plus limitants quant à leur mise en marché. Chaque méthode produit un résultat différent quant à la taille, la qualité et la quantité de cristaux. Les propriétés des cristaux sont aussi changées, donc certainement chacune doit être sujette à une étude. D'un point de vue général de fabrication, les méthodes « top-down » sont plus simples, mais il est difficile de contrôler l'épaisseur des couches. Au contraire, les

méthodes « bottom-up » ont plus de paramètres à contrôler, mais il est facile d'avoir l'épaisseur voulue. Il s'avère que les méthodes « top-down » sont bien adaptées aux solides de Van der Waals. Les couches sont reliées ensemble par une force « faible », donc les séparer est l'approche intuitive. La Figure 10 présente les méthodologies les plus utilisées actuellement pour le BP. De manière pratique, aucune méthode « bottom-up » n'a été développée pour le moment. Le matériau est encore trop récent et sa sensibilité à l'oxygène et à l'eau pose problème pour beaucoup de méthodes. Le laboratoire de Pr Stéphane Kéna-Cohen se spécialise en exfoliation liquide et mécanique. L'exfoliation en phase liquide, de son nom complet, est simple à réaliser et peut produire des échantillons de grandes tailles. Le principe est de séparer les couches en utilisant des ultrasons ou des micro-ondes soit avec ou sans agent permettant une efficacité accrue de séparation. Cependant, la grande quantité de paramètres rend cette exfoliation complexe et donc ce n'est pas la méthode utilisée dans un contexte de recherche où la consistance est souhaitée.

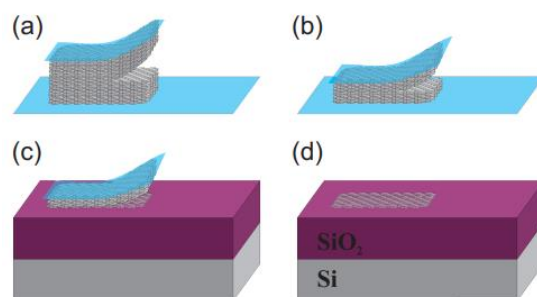


Figure 11: Exfoliation par clivage micromécanique avec Scotch-Tape [55]. Les étapes (a) et (b) sont répétées un nombre de fois. Le dernier transfert (c) sur le substrat de silicium donne les couches les plus minces (d).

L'exfoliation mécanique, ou clivage micromécanique, est la méthode de transfert sec qui est la plus répandue pour la fabrication rapide, cohérente et peu coûteuse de cristaux de bonne qualité. Au cours des années, plusieurs variantes ont été développées, donc seulement celles utilisées seront présentées. Il est le plus souvent question de la méthode à base de papier adhésif (« scotch-tape ») de toute manière. La Figure 11 présente les étapes standards de cette exfoliation. La première étape est de choisir le ruban adhésif qui sera utilisé. Différentes marques auront différents résultats, la caractéristique déterminante étant la colle utilisée. Le ruban Nitto est utilisé à cet effet et est celui utilisé ici. Le « Magic-Tape » permet une plus grande force d'adhésion résultant à des couches plus minces, mais au détriment de la propreté de la surface. En effet, la colle laisse des résidus qui

peuvent se retrouver sur les cristaux. Il est toutefois possible de dissoudre ceux-ci en solution si le matériau exfolié est compatible avec le solvant ou de chauffer le substrat pour décomposer les résidus si le matériau peut résister au traitement. Par la suite, un morceau massif du cristal préfabriqué est étampé d'un côté du ruban. Le ruban est ensuite collé sur lui-même plusieurs fois comme les étapes de la Figure 11 a)-b) à répétition. Le principe est que la contrainte mécanique appliquée perpendiculairement aux couches des cristaux massifs, lors du décollage, la force sera supérieure à l'interaction les reliant entre elles-mêmes. Comme règle générale, plus le nombre de collage-décollage est élevé, plus les couches résultantes seront minces et de petite taille. Inversement, peu de collage-décollage résulte en des couches plus épaisses, mais plus larges. À titre indicatif, environ 10 à 20 répétitions est suffisant, mais cette valeur peut changer avec l'environnement et l'utilisateur faisant les manipulations. Une fois terminée, une dernière exfoliation se fait sur un substrat. Des exemples communs sont le silicium (avec une épaisseur d'oxyde variable), le verre, le polydiméthylsiloxane (PDMS) et le Poly(méthyl méthacrylate) (PMMA). À noter que cette dernière étape est celle qui produit les couches les plus minces. Le ruban adhésif n'aura habituellement que des cristaux massifs sur sa surface. La méthodologie de Huang et al [56] est utilisée pour assurer une plus haute efficacité d'exfoliation du ruban au substrat. Celui-ci est traité est plasma d'oxygène pour minimiser la quantité d'adsorbant sur la surface ce qui augmente l'adhésion des cristaux. Ensuite, le ruban est collé en appliquant une pression avec le bout des doigts. La température est augmentée à 100°C pendant 2 minutes pour être diminuée à température ambiante. Cette étape permet la purge de gaz étant coincé sous les cristaux pour encore une fois assurer une meilleure adhésion. Le ruban adhésif est retiré et les flocons sont prêts à être utilisés. Toutes les étapes décrites sont exécutées à la main, mais ce processus peut être normalisé à l'aide d'instrumentation. Comme il sera question dans le chapitre 3.2, les paramètres de pression et de vitesse de décollage peuvent changer significativement le résultat.

### **3.1.1 Échantillon utilisé pour la mesure de photoluminescence**

L'échantillon fabriqué pour la mesure de photoluminescence du Chapitre 5 ne nécessite pas l'ajout de contact électrique qui est décrit à la prochaine section. Pour celui-ci, un substrat de silicium (90nm de SiO<sub>2</sub>) est utilisé comme base. Ce matériau a été choisi, car l'échantillon est déposé sur une cellule à convection soit la partie du cryostat étant refroidi à l'azote liquide. Le silicium a une bonne conduction thermique par rapport aux autres substrats disponibles. La température de la

cellule sera alors beaucoup plus proche de celle du dessus de l'échantillon ou le BP se situe. Par la suite, 140nm d'aluminium est déposé par évaporation thermique à une vitesse de 2 Å/s. L'épaisseur choisie correspond simplement à celle habituellement fabriquée au laboratoire dans un temps raisonnable. La simulation de la Figure 18 montre que cette épaisseur ne change pas beaucoup l'efficacité d'émission. Le CYTOP est déposé par centrifugation (2000rpm) à une épaisseur d'environ 250nm (voir chapitre 3.4). Le phosphore noir est transféré directement à partir du ruban adhésif. En effet, la méthode décrite au chapitre 3.1 nécessiterait un transfert à partir d'un substrat sacrificiel. Cette méthode est utile pour l'échantillon de la section suivante. Toutefois, celui ayant été utilisé pour les mesures a été directement exfolié sur le CYTOP. La littérature ne contient aucune mention de cette méthode, mais l'exfoliation sur un polymère n'est pas nouvelle. La méthodologie est la même que pour du silicium, donc elle n'est pas optimisée. Toutefois, elle sauve beaucoup de temps, car aucun transfert n'est requis.

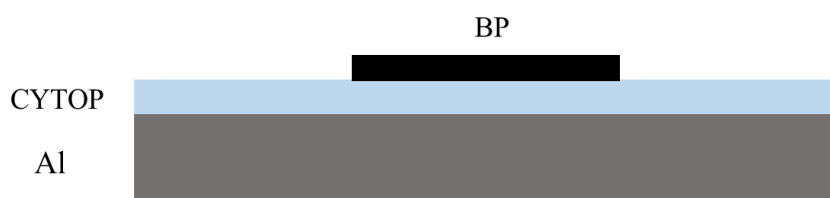


Figure 12: Schéma de l'échantillon final pour la mesure de photoluminescence. Un flocon de phosphore noir d'environ 50 $\mu$ m de diamètre est transféré directement du ruban adhésif. Le CYTOP a une épaisseur d'environ 250nm. L'aluminium est déposé sur un substrat en Si/SiO<sub>2</sub>(90nm) à une épaisseur d'environ 140nm.

### 3.2 Système de transfert de matériaux 2D

Le transfert de matériaux bidimensionnel constitue les méthodes utilisées pour transférer une couche d'un substrat à un autre soit pour simplement déplacer la couche ou soit pour fabriquer des dispositifs à plusieurs couches; une hétérostructure. De manière générale, il y a deux étapes à la méthodologie. La première est le ramassage, le « pick-up » ou le « sticking » et la deuxième est le décollement, le « peel-off » ou le « stamping ». Le troisième synonyme des deux étapes vient du nom « stick and stamp » communément utilisé comme jargon.

Le ramassage est l'étape par laquelle un flocon est soulevé de son substrat donneur. Par exemple, il est possible de décoller le graphène d'un substrat donneur en le faisant flotter sur de l'eau [57].

Toutefois, les méthodes sèches génériques sont plus faciles d'approche et seront celles généralement utilisées. Le principe est de soulever le flocon en utilisant une étampe de polymère suffisamment collant. La couche est exfoliée sur du silicium comme présenté dans le chapitre 3.1 et celle-ci est ramassée à l'aide d'une étampe montée sur une monture en verre contrôlé par une plateforme triaxiale. L'étampe est un cube d'un polymère viscoélastique, le PDMS, qui est traité à un plasma d'oxygène pour coller à une lame de microscope. La lame et le cube sont transparents, ainsi sous un microscope optique, il est possible d'aligner l'étampe à une couche choisie sur le substrat donneur. La physique derrière cette méthode se situe dans les propriétés des matériaux viscoélastiques [58]. L'adhésion du polymère à l'élément à transférer change selon la vitesse à laquelle l'étampe est retirée. Dans le cas d'un ramassage, décoller l'étampe à une vitesse suffisante permet leur adhérence au PDMS. Au contraire, lors du « stamping », une vitesse de décollement faible permettra à l'élément de se transférer sur le substrat accepteur. Au laboratoire, la méthode présentée à la Figure 13b) est utilisée. Il s'agit d'une exfoliation directe sur l'étampe en PDMS suivie par un « stamping ». Cette méthode a comme avantage d'utiliser le PDMS comme dernière surface d'exfoliation, ce qui génère de plus gros flocons, et il n'y a pas de ramassage qui peut poser problème si le procédé n'est pas normalisé. Un désavantage de cette méthode est que le PDMS laisse des résidus sur la surface du matériau transféré, c'est la raison pour laquelle les échantillons finaux pour les expériences présentées ici n'utiliseront pas cette méthodologie.

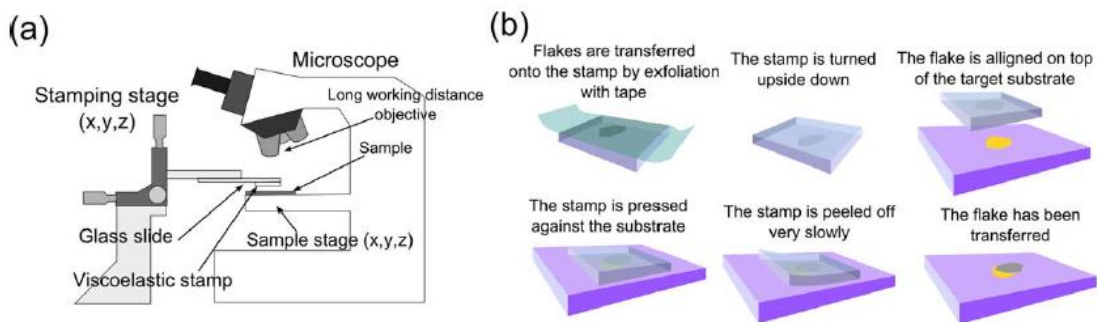
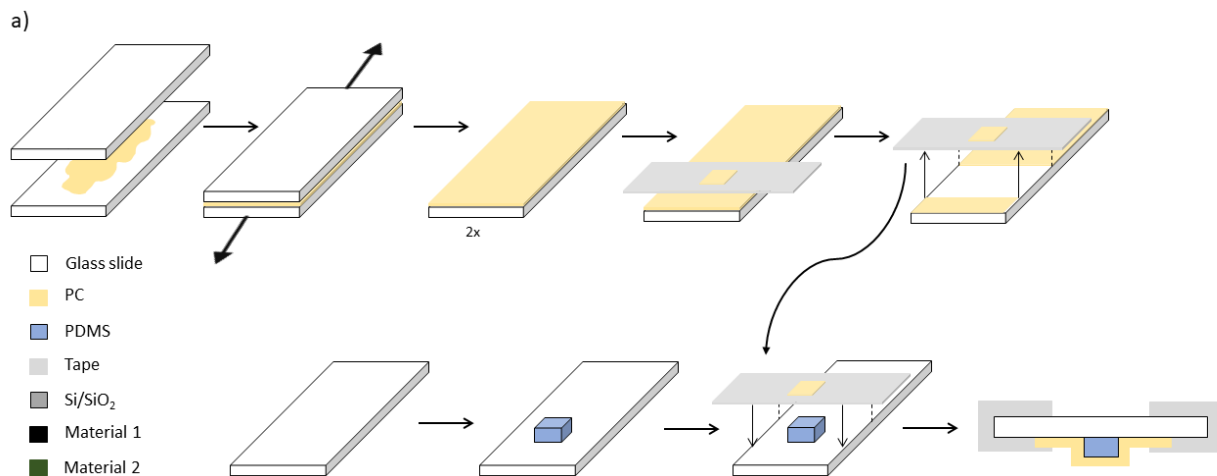


Figure 13: a) Schéma du montage expérimental utilisé pour des transferts. Il s'agit d'un microscope ordinaire ayant deux plateformes XY. b) Transfert à l'aide d'un polymère viscoélastique. [59]

Le besoin d'une méthode ne laissant pas de résidus se fait sentir lorsqu'une hétérostructure doit être fabriquée. Des impuretés entre les surfaces peuvent modifier les interactions aux interfaces. La méthode réellement utilisée pour l'échantillon de la section 2.2.2 est un « stick and stamp »

utilisant un polymère thermoplastique. La fabrication de l'étampe est identique à la méthode précédente avec l'ajout d'une couche supplémentaire d'un matériau thermoplastique à la surface du cube en PDMS. Celui-ci fera contact avec l'élément à transférer. En utilisant un polymère thermoplastique, il est possible de faire plusieurs ramassages subséquents avant le « stamping ». L'avantage se situe dans la propreté des interfaces entre les couches [60]. Celles-ci ne touchent pas au polymère, donc aucun résidu n'est laissé sur leur surface. La différence de cette technique par rapport au transfert viscoélastique est la physique utilisée pour changer l'adhérence de l'étampe. Les polymères thermoplastiques ont une transition vitreuse, c'est-à-dire une température avant la température de fusion ( $T_v < T_f$ ) à laquelle le plastique se ramollit, mais peut reprendre sa forme initiale après refroidissement. Pour le cas d'un transfert, cette propriété est utilisée pour augmenter l'adhérence du polymère avec un flocon lors d'un ramassage. Lors du déposé, une température supérieure à la température de fusion permet l'adhérence du polymère avec le substrat accepteur. Différent choix de polymère se présente, par exemple l'elvacite, le polycarbonate (PC) ou le polypropylène carbonate (PPC) sont les plus utilisées. La caractéristique décisive est la température  $T_v$  et  $T_f$  de chacun des matériaux. Par leur adhérence changeante avec la température, il est possible de trouver des températures idéales de transfert pour différente couche. Le choix du polymère thermoplastique reste spécifique à l'application, soit les restreintes imposés par les matériaux du dispositif. Contrairement à la méthode précédente, le « stamping » laisse une couche de polymère par-dessus l'ensemble de la structure qui doit être dissout dans un solvant. La Figure 14 présente les étapes de fabrications d'une telle étampe et un exemple de son utilisation pour un transfert commun.



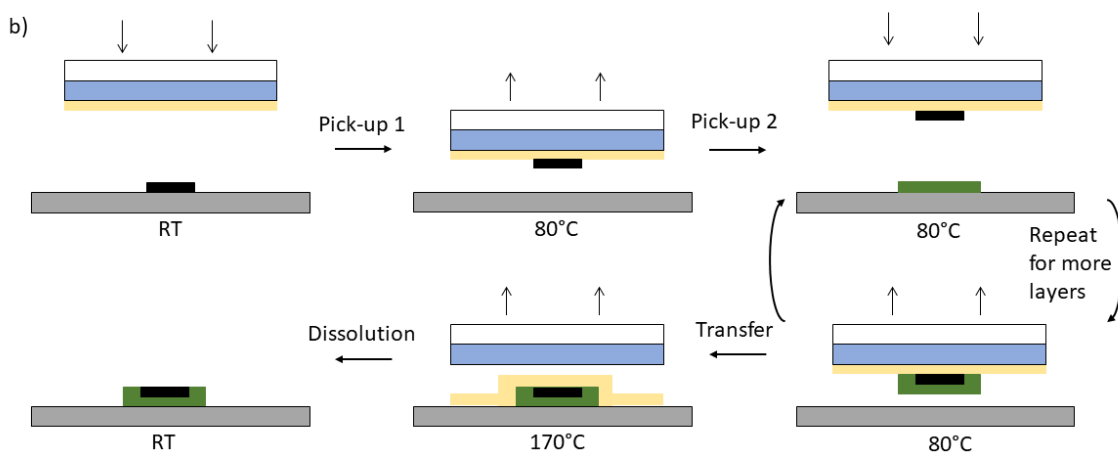


Figure 14: a) Fabrication d'une étampe avec un polymère thermoplastique. En haut, le polymère est préparé en vue de son transfert sur l'étampe située en dessous. b) Exemple de transfert avec une étampe thermoplastique. Pour le PC, 80°C permet le ramassage des flocons et 170°C fait fondre le PC finalisant le transfert sur le substrat accepteur.

Au laboratoire, le PC a été choisi comme polymère thermoplastique, car il est facile à utiliser et à conserver. De plus, beaucoup de littérature facilite son approche. Le chapitre 3.3 éclaire la raison pour laquelle un transfert de ce type est nécessaire. En effet, aucune hétérostructure ne sera fabriquée dans ce mémoire, mais le transfert de contact se fera de la même manière.

### 3.3 Transfert de contacts électriques

La grande majorité des dispositifs fabriqués nécessitent des contacts électriques. C'est-à-dire un intermédiaire entre le flocon et la sonde électrique. Il s'agit d'un métal microfabriqué ayant une pointe, touchant une section voulue, et une zone plus large, un « pad » pouvant accueillir une microsonde électrique. La méthode la plus utilisée pour former ce type de motif est la lithographie à faisceau d'électrons. Cette méthode permet la fabrication de motifs sur-mesure avec une précision dépassant celle de la photolithographie. Deux problèmes se présentent dans le cas spécifique de fabrication de contacts électriques. L'aspect sur-mesure devient problématique même dans un cadre de recherche, puisque beaucoup de dispositifs sont fabriqués. Chaque fabrication nécessite un nouveau motif qui doit être dessiné et fabriqué par l'instrument. Le temps devient un facteur important. De plus le coût d'achat et d'utilisation de cet instrument, dépendamment de la situation du laboratoire, peut s'avérer élevé. Le deuxième problème a été démontré par Liu et al. [61]. La lithographie par faisceau d'électrons est spécifiquement utilisée pour fabriquer des motifs dans une

résine. Le métal déposé est évaporé à l'intérieur du motif, soit directement sur le matériau du dispositif. Le métal crée alors des liens chimiques avec la surface, de la diffusion à l'intérieur du matériau et des défauts provoqués par le bombardement et le chauffage local. Par conséquent, l'interface est de mauvaise qualité et des mesures électriques seront affectées par cette interface. En effet, la loi de Schottky-Mott prédit que la barrière de Schottky est définie comme la différence entre la fonction de travail du métal et du semi-conducteur. En réalité, la barrière de Schottky qui définit le type de contact n'est pas constante le long de l'interface, à cause de défauts, et sa hauteur peut être complètement différente à cause du « pinning » du niveau de Fermi [62]. Ceci est problématique lors de la conception d'un dispositif, parce qu'il s'agit d'un paramètre ne pouvant être contrôlé. Le transfert de contact est la solution à ce problème, la Figure 15 en est la preuve.

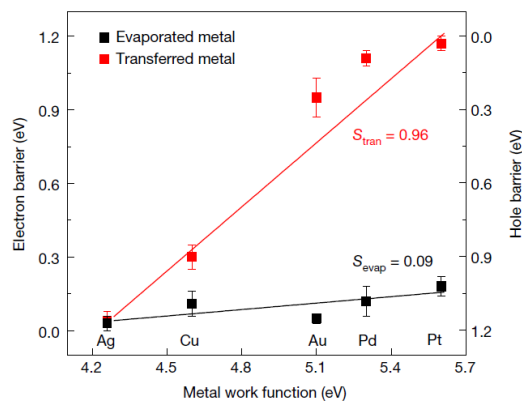


Figure 15: Détermination expérimentale de la barrière de Schottky pour des métaux évaporés et transférés. L'axe x correspond à la fonction de travail du métal et l'axe y est la barrière à l'interface métal-semiconducteur. En noir, le métal est évaporé et en rouge, il est transféré. La valeur  $S = 0.96$  est en excellent accord avec la loi de Schottky-Mott [61].

La méthode proposée consiste à faire un transfert de contact électrique du même type qu'un transfert de couches bidimensionnelles pour une hétérostructure. Dans ce cas, les deux matériaux transférés sont le phosphore noir et un métal. La Figure 16 présente toutes les étapes de fabrication et de transfert d'un contact sur un flocon de BP. Les contacts électriques sont fabriqués par une méthode standard de photolithographie sur un substrat sacrificiel en silicium. Le photomasque a été fait sur mesure, voir l'Annexe A. Le substrat est nettoyé dans un bain ultrasonique à l'acétone et à l'isopropanol (IPA). À noter qu'un traitement au plasma à cette étape a posé problème pour le décollage du PC par la suite. Les raisons n'ont pas été investiguées et ce procédé a été enlevé. Le



silicium est utilisé comme substrat, car il est pratiquement atomiquement plat. De cette manière, le dessous des contacts sera plat comme la surface des couches bidimensionnelles conférant une meilleure surface de contact. La suite de la méthodologie a été développée par l'auteur. Quelques groupes de recherche ont leur propre méthode pour soulever les contacts. Par exemple, le dispositif final de Liu et al utilise du PDMS qui doit être percé par un faisceau d'électron pour découvrir les contacts. Sinon, Went et al propose une monocouche autoassemblée (SAM) sous les contacts ce qui complexifie la fabrication. Le but ici est de développer une méthodologie simple et non couteuse qui combine ces deux articles. La première idée est d'utiliser une étampe avec un film de PC comme présenté plus tôt. L'étampe pourra décoller un seul contact à la fois ce qui sauvera du temps de fabrication vu qu'un substrat contient des centaines de contacts. Il s'avère que cette méthode prouve très difficile, nécessite plus de temps pour être fonctionnelle et n'est pas utilisée pour le moment. Par faute de temps, le film de PC est directement appliqué. Le substrat est en fait sectionné en deux morceaux, et comme pour les 3 premières étapes de la Figure 14, une goutte de PC est déposée, les deux morceaux collés et séparés par glissement. La Figure 16 résume les étapes effectuées par la suite pour un transfert standard. Le gaspillage de contact est plus important et la dextérité nécessaire est plus grande, mais le résultat est garanti ce qui est suffisant. Aucun chauffage n'est nécessaire lors du décollage. L'application directe de la solution de PC offre une excellente adhésion aux contacts. Le film est transféré sur une étampe en PDMS et placé sous un microscope pour procéder au second soulevage. Le tout est estampé sur le substrat final.

La dernière étape est le transfert du film de PC et sa dissolution. La Figure 8 présente un échantillon du même type que celui voulu et la section suivante expliquera le choix du matériau séparateur soit le CYTOP. C'est pour dire que le transfert se fait sur un polymère ce qui cause deux problèmes. Le CYTOP doit être traité au plasma d'oxygène pour diminuer son hydrophobicité. Sans ce traitement, le film de PC bouge à sa surface lors du transfert ce qui brise les contacts électriques et dans le pire cas, le film ne colle pas du tout au CYTOP. Le deuxième problème est la dissolution du film après le transfert terminé. Le chloroforme ne réussit pas à dissoudre le PC à la surface du polymère. La raison reste inconnue, mais un test a été effectué avec du chloroforme, du diméthylformamide (DMF) et du dichlorométhane (DCM) soit trois solvants pouvant dissoudre le PC. L'Annexe B présente les résultats, la conclusion étant que l'utilisation du DCM est la meilleure option.

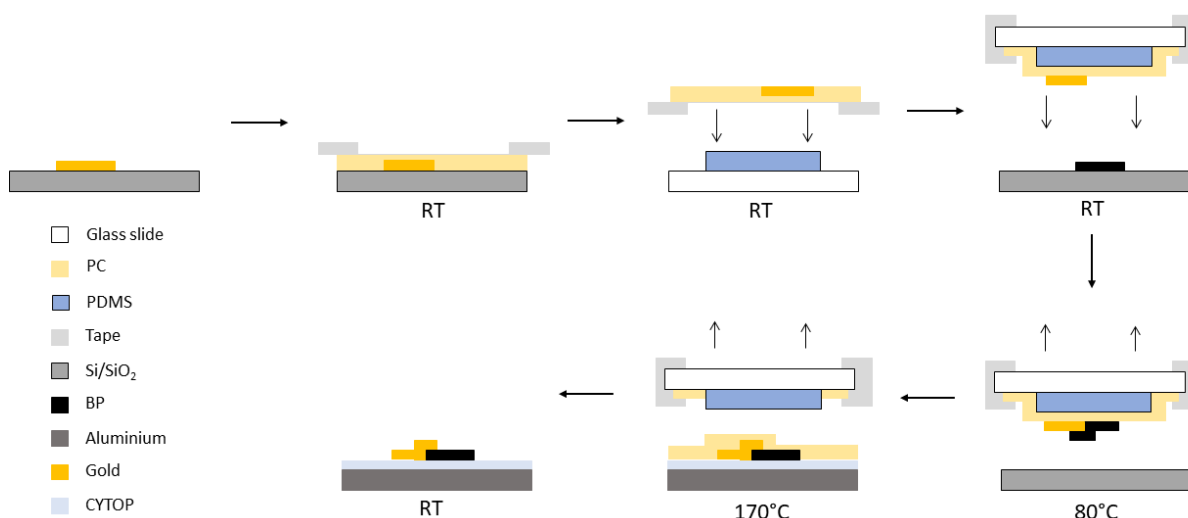


Figure 16: Étapes de transfert d'un contact sur un flocon de phosphore noir. L'étampe est fabriquée comme pour un transfert standard, mais elle contient déjà l'or. Le BP est ramassé et le tout est transféré sur le substrat accepteur CYTOP/Al.

### 3.4 Couche séparatrice

La couche séparant le phosphore noir du miroir arrière est la couche séparatrice. La fonction de cette couche est de séparer électriquement le phosphore noir et le miroir arrière, mais aussi de maximiser l'émission de lumière. En utilisant l'approximation d'émission d'un dipôle à une interface plane [63], si le matériau sous le dipôle a un indice de réfraction plus élevé, l'émission sera concentrée vers le bas. Pour cette raison, un espacement suffisant doit être installé sous l'émetteur avec un indice de réfraction le plus faible possible.

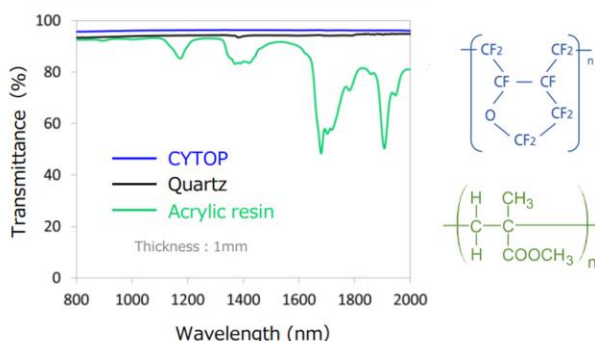


Figure 17: Comparaison de la transmittance du PMMA (vert) et du CYTOP (bleu) en fonction de la longueur d'onde dans le proche infrarouge [64]. Dans le moyen infrarouge, le PMMA cesse de transmettre peu après 2 $\mu$ m, contrairement au CYTOP qui reste efficace jusqu'à environ 6 $\mu$ m.

Les polymères sont idéaux pour cette application, puisqu'ils peuvent servir d'isolant électrique, sont transparents et sont pratiquement inertes. Le CYTOP a été choisi. C'est un fluoropolymère qui est utilisé au même ordre que le PMMA dans les transistors [65]. Pour le cas du phosphore noir massif, l'émission s'effectue dans l'infrarouge. Ce polymère a une transparence accrue pour ces longueurs d'onde, donc le CYTOP est un choix logique. La Figure 17 offre une comparaison avec le PMMA. La Figure 18a) est le résultat d'une simulation d'un dipôle sur le CYTOP ayant un miroir en aluminium en dessous. Le calcul est simplement l'émission d'un dipole au dessus d'un système à plusieurs couches. L'épaisseur optimale est d'environ 250nm et sera celle choisie pour les échantillons. Pour ce faire, le CYTOP est déposé par centrifugation à l'aide des tables données par le fournisseur (Figure 18). Le modèle CTL-805A permet une meilleure adhérence aux métaux et une dilution suffisante pour 250nm d'épaisseur. Dans le futur, une mesure d'ellipsométrie serait nécessaire pour vérifier l'épaisseur. À noter qu'il serait fastidieux de confirmer la simulation, car les flocons de BP sont difficilement reproductibles. Ces calculs ont permis un choix un peu plus éclairé d'épaisseur, mais n'étaient pas un sujet de recherche.

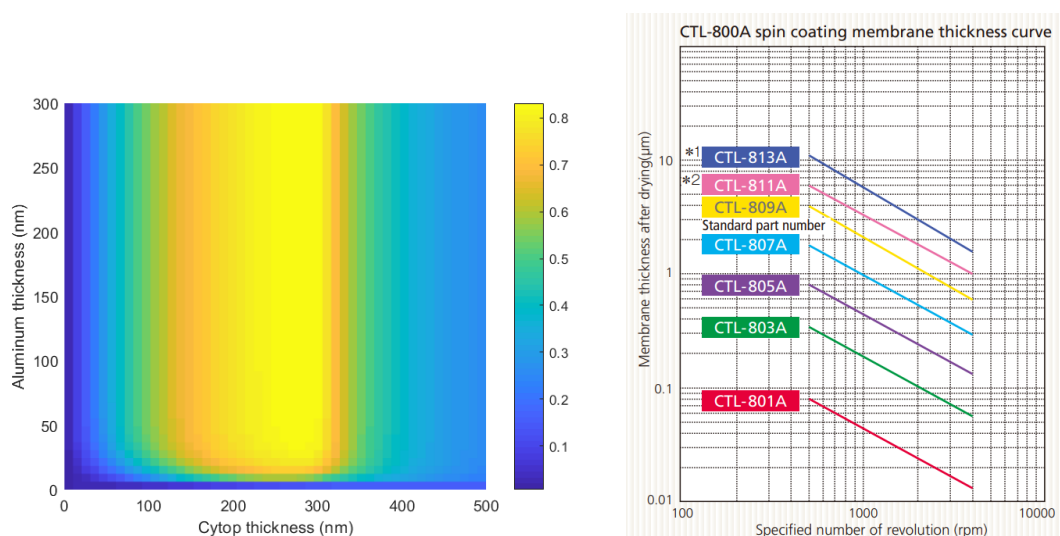


Figure 18: a) Simulation de l'efficacité d'émission en fonction de l'épaisseur du CYTOP et de l'aluminium et b) information sur l'épaisseur d'un revêtement de CYTOP par centrifugation.

## CHAPITRE 4 MONTAGE DE MICRO-PHOTOLUMINESCENCE

L'expérience principale de cette recherche se résume à mesurer la photoluminescence du phosphore noir. Cette section vise à expliquer cette expérience, comment elle est habituellement pratiquée et comment les échantillons fabriqués dans ce mémoire affectent le montage traditionnel. Les solutions sont développées et la méthodologie d'utilisation du montage final est présentée. Le fonctionnement de la détection est rapidement expliqué et ses avantages par rapport à d'autres méthodes conventionnelles sont développés.

### 4.1 Montage optique

La photoluminescence est un procédé par lequel un matériau absorbe de la lumière et en émet par la suite. Cette mesure se traduit en laboratoire par l'excitation d'un matériau à l'aide d'un laser et la récolte du signal émis par la suite. La Figure 19 présente une expérience simple de photoluminescence (PL). L'expérience peut être séparée en 4 sections : la pompe, l'échantillon, la collection et la détection. La pompe est la source de lumière, un laser de n'importe quel type par exemple, et le système optique qui y est associé. L'échantillon inclut le substrat et le porte-échantillon. La collection est le système optique qui collecte la lumière émise par l'échantillon pour la diriger vers la détection qui est tout ce qui est associé à la mesure de la lumière émise.

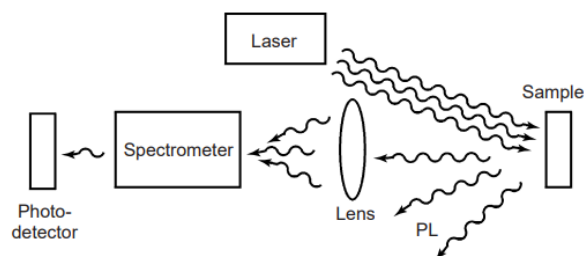


Figure 19: Montage expérimental typique pour la mesure de PL [66]. De gauche à droite : le photodétecteur, le spectromètre, le laser, une lentille, la photoluminescence et l'échantillon.

Le premier problème spécifique au phosphore noir est la taille. Le BP résultant de l'exfoliation mécanique est de taille micrométrique ce qui entraîne plusieurs modifications au montage. Pour commencer, un système de microscopie optique doit être installé pour pouvoir visualiser l'échantillon. De plus, la pompe doit converger sur l'échantillon pour avoir une puissance

suffisamment élevée. Pour éviter une expérience trop complexe, il est d'usage d'utiliser un seul objectif qui permet la convergence de la pompe, la microscopie optique et la récolte de la lumière émise d'où le nom microphotoluminescence. Le second problème est relié à la lumière émise par le phosphore noir massif. La PL se situe dans le moyen infrarouge ( $3,8\mu\text{m}$ ), le laser utilisé dans le proche infrarouge (808nm) et la microscopie dans le visible. L'utilisation d'un seul objectif devient alors un problème, puisque les aberrations chromatiques deviendront importantes. Lorsque le microscope sera au point focal, la lumière moyenne infrarouge collectée ne le sera pas et la détection ne sera pas optimale. De plus, cette lumière ne peut pas être vue à l'œil nue, donc la collection devient significativement plus difficile à aligner. La dernière préoccupation est le bruit thermique à 300K, soit le spectre d'un corps noir à cette température. La détection est très sensible et la PL excessivement faible, donc pratiquement indétectable par une détection conventionnelle.

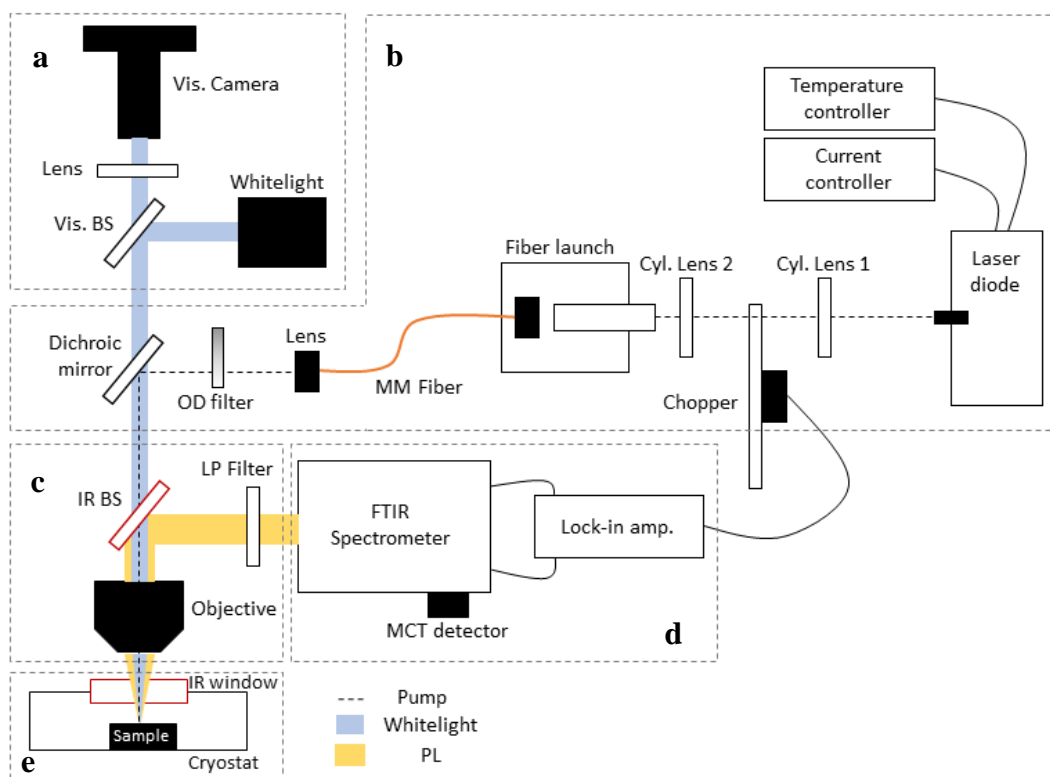


Figure 20: Montage final de microphotoluminescence : a) le microscope, b) la pompe, c) l'objectif/la collection, d) la détection et e) l'échantillon.

La Figure 20 présente le montage expérimental utilisé pour les mesures de photoluminescence en puissance des échantillons de phosphore noir. Comme décrit plus haut, 5 sections y sont retrouvées. La pompe est une diode laser à 808nm passant par une fibre optique. La diode n'est pas utilisée

directement à cause de son profil ressemblant une ligne non uniforme. Le calcul de densité de charge sur l'échantillon devient quelque peu impertinent. Un filtre spatial n'était pas suffisant pour corriger le profil et la perte de puissance était trop importante. Ainsi un « fiber launch » a été installé. Il s'agit d'une fibre optique montée sur une plateforme XYZ de haute précision à la sortie d'un objectif. L'efficacité d'injection était de 5%, mais l'ajout d'un télescope formé de 2 lentilles cylindriques corrigeant l'astigmatisme à la sortie du laser a augmenté l'efficacité à 30%. Le hacheur optique à disque rotatif, ou « chopper », est placé au point focal des deux lentilles pour assurer un petit faisceau par rapport à l'espace entre deux pales. À la sortie de la fibre optique, un filtre variable à densité neutre permet de changer la puissance incidente sur l'échantillon. Lors de la prise de mesure, la puissance de référence est prise à cet endroit (voir Annexe C pour la puissance et la fluence exacte sur l'échantillon). La fibre optique est multimode avec un cœur de 25 $\mu$ m donnant un faisceau avec un diamètre d'environ 8mm soit le diamètre de l'arrière de l'objectif. Une fibre monomode aurait été préférable pour avoir un profile gaussien, mais l'efficacité d'injection était trop basse. La dernière composante est un miroir dichroïque avec une bande passante dans le visible. Ce choix permet au laser d'être reflété vers l'échantillon et à la lumière blanche de la microscopie de passer au travers.

Le système de microscopie comprend une caméra visible, une lumière blanche et une lame séparatrice 50/50. La caméra, avec un détecteur au silicium, a une sensibilité suffisante pour détecter le laser à 808nm et elle est montée d'un tube d'extension pour minimiser l'entrée des reflets. La lumière blanche est une photodiode blanche montée avec une lentille tubulaire permettant, le mieux que possible, une collimation. Idéalement, cette lumière devrait utiliser un système d'illumination de Kohler [67] qui converge à l'arrière de l'objectif ce qui n'est pas le cas ici. Une lame séparatrice est utilisée au lieu d'un cube, car ceux-ci ne sont pas adaptés à un système d'imagerie. Leur surface plane cause des réflexions éblouissant la caméra.

L'échantillon est placé sur une plateforme XY et l'axe Z est placé sur l'objectif. Un cryostat est utilisé pour permettre des mesures en température. Le chapitre 4.1.1 détaille les tests qui ont révélé des fuites limitant la qualité du vide et permettant l'entrée d'air continue. La prise de mesure en température est limitée par ces fuites causant de la glace lors du refroidissement. Le cryostat a une fenêtre en fluorure de calcium (CaF<sub>2</sub>) permettant la transmission supérieure de la PL par rapport à du quartz. Tout de même, le cryostat est utilisé pour que l'échantillon soit sous vide lors des mesures pour minimiser sa dégradation.

La collection se fait par un objectif corrigé à l'infini par lequel l'image, le laser et la PL passent. Pour éviter les aberrations chromatiques, un objectif réfractif est utilisé [68]. Le seul désavantage est l'obscurité causée par le centre du miroir convexe, la taille du miroir convexe et les 3 pattes de soutien en avant de l'objectif. L'objectif sert à collecter la photoluminescence, ainsi son ouverture numérique doit aussi être grande, mais avec une distance de travail suffisante. La PL est dans le moyen infrarouge, donc la lame séparatrice doit fonctionner dans ce domaine d'où le choix du  $\text{CaF}_2$ . Toutefois, celle-ci reflète aussi la réflexion du laser sur l'échantillon. Pour s'assurer que rien d'autre n'entre dans la détection et ne sature le détecteur, un filtre passe-haut à 2400nm est placé.

La dernière section du montage est la détection. L'échantillon étant de taille micrométrique, très peu de lumière sera émise. Le photodétecteur en tellurure de mercure-cadmium (MCT) refroidi à l'azote liquide est le meilleur choix pour cette détection. Il procure une plus grande sensibilité que le second détecteur disponible au laboratoire, le DLaTGS [69]. Conjointement, un spectromètre à transformée de Fourier est le spectromètre le plus adapté à l'infrarouge (voir chapitre 4.2). Pour minimiser le bruit thermique et isoler la PL, l'ajout d'un amplificateur synchrone est essentiel pour augmenter le rapport signal sur bruit (voir chapitre 4.3).

#### **4.1.1 Fuites du cryostat**

Le cryostat, de Bruker, peut être refroidi à 78K. Celui-ci fait circuler de l'azote liquide dans une cellule à convection où l'échantillon se situe. Cette cellule est surélevée minimisant son réchauffement. La température, la circulation de l'azote et la vitesse de refroidissement sont gérées par un contrôleur fourni. Le vide est formé à l'aide d'une pompe mécanique pouvant fournir un vide de  $10^{-4}$ mbar. Les premières mesures à basse température ont révélé l'apparition d'îles sur le substrat au microscope. La Figure 21 montre un exemple que seulement après quelques secondes, des points blancs sont visibles. Lorsque le cryostat est remis à température ambiante, ceux-ci disparaissent. La première hypothèse est qu'il s'agit d'eau. La pression a été prise en temps réel lors d'un réchauffement. La pression augmente à partir d'environ 198K à une pression de 0.02mbar et atteint un maximum à 307K à une pression de 0.06mbar. La température de sublimation de l'eau à 0.02mbar est d'environ 217K. Il est donc possible qu'il s'agisse d'eau. Le second test ayant été fait est un test de montée en pression, de l'anglais « pressure rise ». Ce test consiste à faire le vide, ensuite fermer la valve entre la chambre et la pompe pour l'isoler et mesurer la montée de pression.

Le résultat vise à déterminer s'il s'agit d'une fuite ou de dégazage venant de l'intérieur du cryostat. Un comportement sous-linéaire de la pression indique du dégazage [70] et un comportement linéaire indique une fuite. En effet, le dégazage est présent si la chambre n'est pas sous vide pendant une longue période. Cependant, après avoir installé une purge à l'azote servant à briser le vide et diminuer l'adsorption d'eau aux parois internes, et après avoir pompé pendant plusieurs heures, un comportement linéaire est observé. Un test plus avancé avec une pompe turbomoléculaire a permis de trouver les sources de fuite : le couvercle et les 2 vitres. Deux causes sont déduites. La première est le mécanisme de fermeture du couvercle. Celui-ci est vissé ce qui provoque un stress dans le joint diminuant son efficacité. Habituellement, une pression perpendiculaire est appliquée à la porte d'une chambre sous vide pour éviter ce problème. La deuxième est que les joints sont sur de l'aluminium anodisé. Ce fini est beaucoup plus rugueux permettant des fuites. L'ajout de graisse n'a pas aidé. Le dessous du couvercle a été sablé, mais malheureusement, il n'est pas possible de sabler sous les fenêtres. Finalement, aucune solution définitive n'a été trouvée et seulement quelques mesures à basse température ont pu être réalisées.

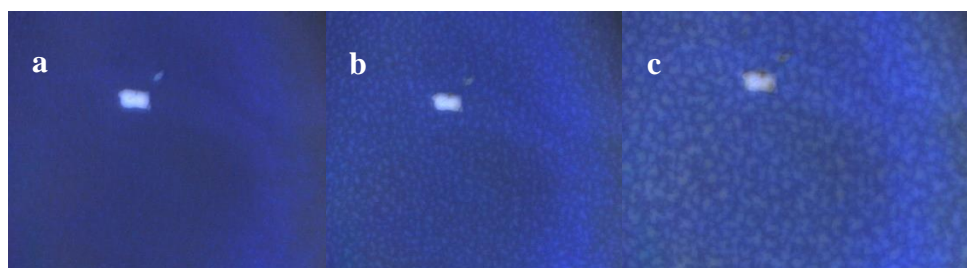


Figure 21: Apparition de glace sur un substrat de silicium à 98K aux temps a) 0min, b) 5min et c) 10min. Photos prises avec un autre microscope que celui du montage final.

## 4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La mesure du spectre de la photoluminescence se fait à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La spectroscopie conventionnelle utilise un monochromateur pour la mesure isolée de chaque longueur d'onde d'un spectre. Le FTIR utilise un interféromètre pour mesurer un interférogramme qui par la suite sera transformé numériquement en spectre.



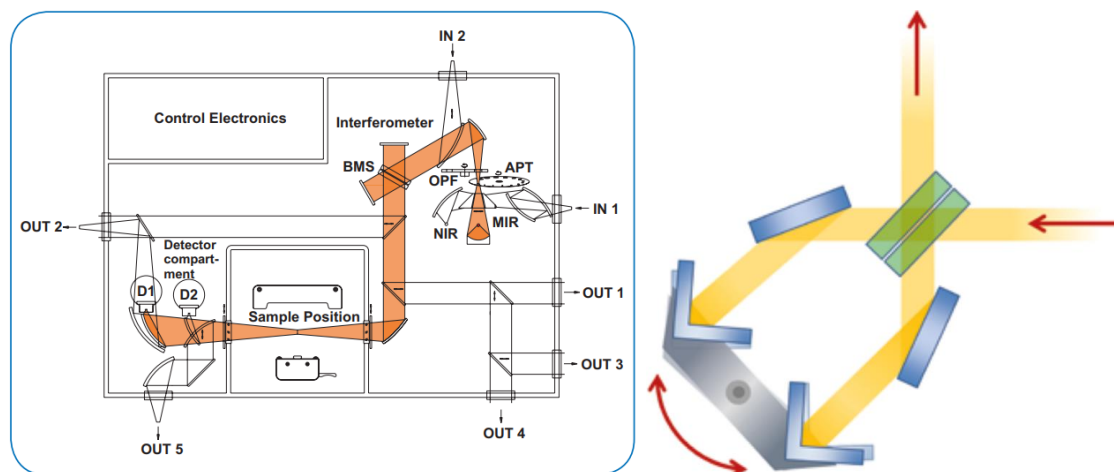


Figure 22: a) Vue intérieure du spectromètre Bruker Vertex 70. Pour la mesure de PL, aucune source interne n'est ouverte. La PL entre par l'entrée « IN 1 » et le compartiment à échantillon est vide. b) Schéma réel de l'interféromètre arrangé en double pendule inversé à doubles miroirs en coin cubique. [71]

L'interféromètre de Michelson est utilisé en spectroscopie FTIR [69]. Celui-ci consiste en deux miroirs, un fixe et un amovible, et une lame séparatrice. Un faisceau collimé rentrant dans le système sera transmis à un miroir et reflété à l'autre. À leur retour, les réflexions interfèrent à la lame séparatrice et sont encore une fois partiellement reflétées et transmises. Une partie est mesurée au détecteur et l'autre retourne à la source. L'interférence provoque un changement d'intensité au faisceau par combinaison d'interférence constructive et destructive des composantes de la lumière incidente. Celles-ci sont modifiées par la différence de chemin optique (OPD) du faisceau dans les deux bras de l'interféromètre qui est contrôlé par le miroir amovible. En considérant un faisceau monochromatique, sachant que la différence de phase totale au détecteur sera de  $270^\circ$ , dans le cas d'une différence de chemin optique nulle (ZPD), la lumière interfère constructivement. Il est important de noter qu'au contraire, pour un OPD où l'interférence est complètement destructive, la lumière ne disparaît pas. Elle est simplement renvoyée vers la source. C'est pour dire qu'en faisant un balayage des positions du miroir, un interférogramme est construit. Mathématiquement, celui-ci correspond à la transformée de Fourier du spectre en fonction de la longueur d'onde. La Figure 22 présente l'intérieur du spectromètre utilisé de Bruker par lequel la PL est envoyée dans l'entrée IN 1 et la détection dans le détecteur D2. Pour une mesure de PL, un maximum de signal doit rentrer, ainsi l'ouverture numérique (APT) est maximale à 8mm et le « sample compartment » est vide. Celui-ci est habituellement utilisé pour des mesures en absorption. L'interféromètre est

un Michelson avec un diviseur de faisceau en bromure de potassium (KBr) ayant un domaine spectral de  $1\mu\text{m}$  à  $25\mu\text{m}$ .

Les deux avantages fondamentaux du FTIR par rapport à un spectromètre utilisant un monochromateur à réseau (« grating ») sont l'avantage de Fellgett et l'avantage de Jacquinot. Le premier est référé comme l'avantage multiplexe, soit le fait que la mesure se fait sur un signal en combinant plusieurs. La mesure simultanée de toutes les longueurs d'onde offre un rapport signal sur bruit (SNR) généralement meilleur. Le second est référé comme l'avantage de débit. Un monochromateur nécessite une fente à son entrée et sa sortie limitant la quantité de lumière au détecteur. Les spectromètres FTIR en ont une plus grande qui, pour la même résolution et longueur d'onde, offre un meilleur SNR. Un « désavantage » de l'utilisation d'un interféromètre de Michelson est la précision à laquelle le miroir doit être contrôlé, souvent de quelques nanomètres. Toutefois, celui-ci est réglé par l'utilisation d'un laser interne (HeNe) pouvant calibrer la position du miroir de manière excessivement précise. Cela est nommé l'avantage de Connes, parce que ce système est finalement plus précis que les systèmes mécaniques à réseau.

Le problème le plus important pour la mesure voulue vient de sa nature. Un spectromètre FTIR est habituellement utilisé pour faire la mesure en absorption d'une source interne étendue. Le spectre de la source est retiré de celui de la mesure. En photoluminescence, un spectre de référence n'est pas possible. Ainsi le bruit thermique, soit l'émission du corps noir à 300K, devient trop important pour la détection d'une PL très faible. Pour une PL plus forte, l'augmentation de la vitesse de scan du miroir augmente le SNR. Toutefois, dans le cas présent, la modulation du signal pour le filtrage du bruit est la solution. Le chapitre 4.3 développera le sujet. Cette mesure nécessite que le spectromètre fonctionne en balayage pas-à-pas (SS) [72]. Contrairement au mode standard en balayage rapide (RS), le SS consiste à bouger le miroir amovible à des pas discrets où le miroir est arrêté. Pour une modulation d'échantillon, cet arrêt est nécessaire pour laisser le temps à l'amplificateur de stabiliser le signal avant l'acquisition. À noter, une mesure standard en SS et en RS donne le même résultat. Un balayage à plusieurs acquisitions discrètes est similaire à plusieurs balayages à acquisition continue. Le SS prouve toutefois utile dans certaines applications comme celle présentée.

### 4.3 Amplificateur à détection synchrone

L'amplification à détection synchrone [73], de l'anglais « lock-in amplifier » (LIA), est une méthode d'extraction d'un signal caché dans une mesure bruitée. En d'autres mots, c'est un instrument permettant l'augmentation du SNR. Pour pouvoir discerner le signal du bruit, le signal est modulé par une référence. Cette référence contient l'information du signal, car le bruit n'est pas modulé. Par ce fait, le LIA peut démoduler le signal en sortie en ayant soustrait le bruit. La Figure 23 en fait une simplification.

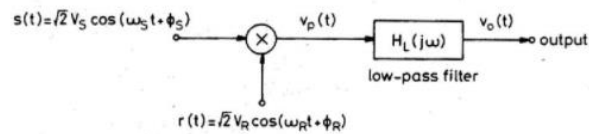


Figure 23: Schéma simplifié du fonctionnement d'un amplificateur à détection synchrone [73]. La référence  $r(t)$  et le signal  $s(t)$  entre dans un multiplicateur et est intégré par un filtre passe-bas.

Pour éviter les généralités, la Figure 24 traduit l'application du LIA à la situation présentée [74]. Le laser est modulé par un hacheur optique à une fréquence constante. Ainsi, la PL qui correspond au signal est modulé à cette même fréquence qu'appelle le signal AC. La référence est obtenue directement par le hacheur optique. Une photodiode mesure la fréquence instantanée de rotation du disque. Donc le signal et la référence ont la même fréquence et la même phase, ce qui correspond à une détection synchrone. Le LIA contient essentiellement deux composantes importantes : un multiplicateur et un filtre passe-bas. Les deux signaux sont envoyés dans le multiplicateur qui applique l'opération du même nom. Ensuite un filtre passe-bas agit comme une intégration du signal résultant de la multiplication. À la sortie, le signal est alors constant (DC) et correspond au signal sans bruit démodulé.

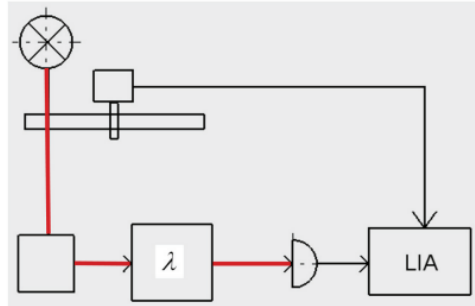


Figure 24: Montage optique d'une mesure de photoluminescence utilisant une modulation mécanique [74]. Le laser, la PL, est modulé par un hacheur optique servant de référence. Le détecteur est connecté à un amplificateur à détection synchrone permettant la démodulation du signal.

Le principe se base sur l'orthogonalité des fonctions sinusoïdales. Puisque le signal est modulé à la même fréquence et phase que la référence, leur intégration sera positive et maximale. Les autres signaux contenus dans le bruit auront des valeurs approchant zéro. La calibration de cette opération se fait avec les deux paramètres du filtre passe-bas : la constante de temps  $\tau$  et l'ordre  $n$ . La valeur de  $\tau$  correspond à la plage de temps qui est intégrée. Une grande valeur permet une intégration plus précise contenant moins de bruit. Cependant, la résolution en temps est faible et la prise d'une mesure est plus longue. La valeur de  $n$  correspond à la réponse impulsive du filtre. Un ordre élevé permet un filtre idéal qui bloque mieux les fréquences non désirées, mais prend plus de temps à se stabiliser. La Figure 25 donne un exemple de temps d'attente avant une bonne réponse du filtre selon l'ordre choisi.

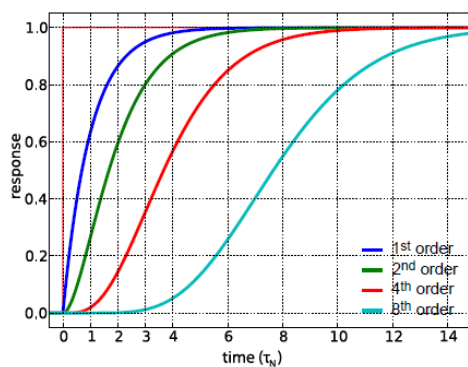


Figure 25: Réponse dans le temps d'un filtre passe-bas en fonction de la constante de temps [75].

L'augmentation de l'ordre du filtre passe-bas augmente le temps d'attente pour une détection stable.

L'amplificateur utilisé contient une double démodulation. En principe, il existe un délai de phase entre celle du signal et de la référence. Par ce fait, la multiplication des signaux par le filtre passe-bas (signal DC) sera dépendante de ce délai. Une double démodulation permet d'enlever cette dépendance en utilisant un signal en phase et une quadrature. La quadrature est une seconde partie du circuit qui effectue la même opération, mais avec un déphasage de  $90^\circ$  sur la référence. De cette manière, le signal « perdu » pour un déphasage de  $0^\circ$  est retrouvé avec la quadrature. La valeur DC donnée par l'amplificateur est alors la norme des deux signaux  $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ . Une phase est aussi donnée  $\theta = \arctan\left(\frac{X}{Y}\right)$  permettant de qualifier la stabilité du signal.

### 4.3.1 Paramètres utilisés pour la prise d'une mesure unique

Il a été précédemment mentionné que la prise d'un spectre complet peut prendre jusqu'à 25 minutes. Dans le cas des mesures voulues au Chapitre 5, ce temps d'attente devient excessivement grand considérant qu'entre chaque spectre, un ajustement doit être fait au montage pour modifier la puissance de la pompe. Pour cette raison, seulement la valeur affichée par l'amplificateur à détection synchrone est utilisée.

Pour ce faire, les miroirs du spectromètre sont manuellement mis en mode SS. Ainsi, ils sont immobiles. En utilisant les commandes internes de l'instrument, les miroirs sont placés à la position zéro soit la position à laquelle toutes les fréquences du signal auront une interférence constructive, aucun signal n'est perdu. Cette position est excessivement sensible et juste à côté de la valeur prédite par le logiciel de l'instrument. L'optimisation est faite en maximisant la valeur mesurée par l'amplificateur en bougeant le miroir de 1 ou 2 pas autour du zéro. Puisque le signal mesuré par le détecteur à cet instant contient l'entièreté du signal, c'est une mesure qualitative du signal de PL seulement si aucun autre signal n'est détecté. Les deux exemples possibles sont le bruit thermique, corps noir à température ambiante, ou le mauvais ajustement des paramètres de l'amplificateur modifiant le spectre. Pour s'assurer que seulement la photoluminescence est contenue dans le signal, il est primordial de faire une mesure d'un spectre complet au préalable. C'est ce qui est fait dans le Chapitre 5.

Pour ce qui est des paramètres de l'amplificateur, le filtre passe-bas est d'ordre 8 avec une constante de temps de 1s. Cette valeur est choisie, car elle a prouvé être bonne pour donner un signal stable. L'ordre du filtre est de 8. Le maximum est choisi pour assurer un signal pur en échange d'une

stabilisation plus lente (16s). La fréquence de référence provient directement du hacheur optique à 500Hz. L'amplificateur renvoie numériquement la valeur démodulée  $R$  et  $\theta$ . L'angle est utilisé pour s'assurer que le signal est stable et  $R$  est la valeur prise pour la mesure. En effet, celle-ci a tendance à varier dans le temps. Pour avoir une incertitude sur la prise d'un point, la fonction interne de l'instrument permettant l'acquisition de cette valeur dans le temps est utile. Dès la stabilisation terminée, une acquisition est faite avec un histogramme se rafraichissant en temps réel. Quand l'écart-type se stabilise, la valeur moyenne est notée ainsi que son écart-type associé. Les mesures à plus basse puissance ont souvent un temps d'attente plus grand avant d'avoir un écart-type stable. Ceci pourra être pris en compte lors d'ajustement statistique (normalisé) des données.

## CHAPITRE 5 PHOTOLUMINESCENCE DU PHOSPHORE NOIR

Les chapitres précédents ont détaillé la méthodologie de mesure, Figure 20, et la méthodologie de fabrication des échantillons. Cette section traitera des mesures faites sur un flocon de phosphore noir. Les données présentées dans cette section ont été faites sur un flocon massif (voir annexe D) d'environ  $130 \pm 20nm$ . L'épaisseur des flocons est habituellement mesurée à l'aide de 2 techniques : microscopie à sonde locale ou imagerie optique. L'imagerie optique permet de déterminer l'épaisseur d'un flocon seulement par sa couleur sous un microscope. Cette méthode est en cours de développement au laboratoire et n'a pas pu être utilisée ici. Toutefois, la calibration du système nécessite l'utilisation de la première méthode, soit un microscope à force atomique. Celui-ci nécessite l'exposition de l'échantillon à l'environnement, ce qui n'est pas désirable. La solution ici est d'utiliser les images de calibration du système et de comparer les épaisseurs et les couleurs de d'autres flocons à celui mesuré. Considérant que les mesures se font avec un échantillon massif, une grande précision n'est pas nécessaire.

### 5.1 Dépendance en température de la photoluminescence

Les spectres pris à la Figure 26 correspondent à trois mesures faites en photoluminescence pour différentes températures soit 295K, 273K et 223K. La mesure est faite de 0.98eV à 0.062eV et les spectres présentés montrent seulement le trait sortant du bruit. Il s'agit d'un pic autour de 0.33eV. La position centrale du pic à température ambiante correspond à celle de la photoluminescence du phosphore noir trouvée dans la littérature. Le centre de l'émission tend vers le bleu avec la température qui augmente. Les semiconducteurs vont habituellement avoir le comportement contraire. En effet, en augmentant la température, l'amplitude des vibrations est plus grande et l'espacement entre les atomes aussi. L'énergie de bande interdite tend à devenir plus petite. Toutefois, certains matériaux ont des mécanismes causant un comportement anormal non monotonique, décalage vers le bleu puis vers le rouge, ou monotonique, décalage vers le bleu. Quelques matériaux ayant cette propriété ont été reportés dans la littérature, comme certaines pérovskites [76]. Le phosphore noir massif en fait partie et a été prédit en 2016 [77]. Huang et al [78] ont même montré que cette tendance est seulement attribuable au BP massif et que le phosphorène a un comportement normal. Une dépendance en température du couplage entre les couches en est la cause selon cet article. Un second point intéressant est la forme des spectres. Ceux-ci sont asymétriques et ne correspondent pas entièrement à un spectre d'émission bande à

bande. Cet ajustement a été testé sans succès à l'Annexe E. L'extension de la courbe vers le rouge est un indicateur d'un aspect non intrinsèque de cette photoluminescence. Elle pourrait être causée par l'émission de défaut en dessous de la bande de conduction, causant une queue de Urbach [79]. Deux spectres en puissance ont été pris (annexe F), mais aucune différence n'a été observée.

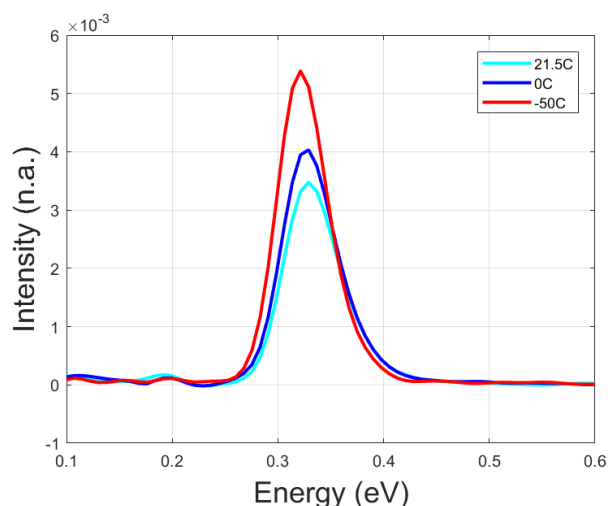


Figure 26: Dépendance en température de l'énergie émise par le phosphore noir. L'axe x est l'énergie de la lumière et l'axe y est l'intensité du spectre donné par le spectromètre. La puissance sur l'échantillon est de  $2,55\text{kW}/\text{cm}^2$ .

La prochaine mesure est une comparaison de l'intensité de PL en fonction de la température. Dans le cas de photoluminescence ayant un signal changeant avec la température, il se peut que des chemins radiatifs s'activent. La Figure 27 présente en ordonnée l'inverse de la température et en abscisse l'intensité du signal mesurée sur l'amplificateur. Les mesures spectrales ont bien montré que le seul signal détecté est la photoluminescence du phosphore noir, donc l'utilisation de l'intensité du signal sur l'amplificateur correspond à l'intégration de la PL comme expliqué au chapitre 4.3.1. À noter que lors du refroidissement, l'échantillon bouge et doit être recentré. Aucune composante optique n'est bougée, donc même avec cette erreur additionnelle, la mesure est acceptable. Sur la Figure 27, la PL augmente avec la diminution de température. S'il est supposé qu'un mécanisme non radiatif devienne radiatif avec la diminution de température, une loi décrivant la vitesse de cette réaction pourrait être utilisée : la loi d'Arrhenius [80]. À une température donnée, la distribution d'énergie de particule peut être décrite avec une distribution de Boltzmann. En supposant une barrière énergétique à plus haute énergie, l'augmentation de température fait décaler cette distribution vers la barrière, nommée énergie d'activation, voulant



dire que plus de particules ont l'énergie nécessaire pour la pallier. En utilisant cette dérivation, il est possible de trouver une loi décrivant la photoluminescence en fonction de la température dans laquelle des défauts sont activés [81]. L'équation (4) est une approximation pour l'activation d'un défaut.

$$I \sim \frac{1}{1 + ae^{-\frac{E_a}{k_B T}}} \quad (4)$$

Les points de la Figure 27 sont ajustés à ce modèle. L'estimation d'une énergie d'activation est optimisée pour l'accord des données avec le modèle. Seulement une valeur est fixée, la constante de Boltzmann  $k_B$ . Les trois paramètres d'ajustement sont  $I_0$ , la constante de normalisation,  $a$  la constante pré-exponentielle, et  $E_a$ , l'énergie d'activation thermique. L'énergie d'activation est  $(391 \pm 29) \text{cm}^{-1}$  avec une incertitude à 95% de confiance.

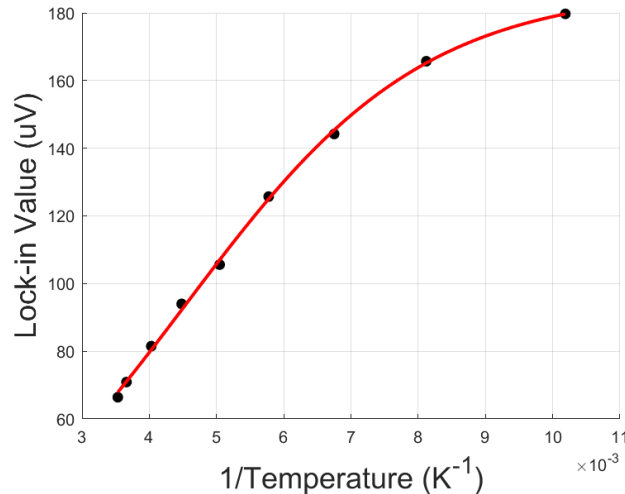


Figure 27: Dépendance en température de la photoluminescence du phosphore noir. L'axe x est l'inverse de la température et l'axe y est la valeur indiquée par le LIA (intégration de la PL). La puissance sur l'échantillon est de  $2,55 \text{kW/cm}^2$ . La courbe rouge est un ajustement selon la loi d'Arrhenius. Les paramètres calculés sont :  $E_a = 49 \pm 4 \text{ meV}$  et  $a = 13 \pm 2$  avec une confiance de 95%.

Lorsqu'il est question d'analyse de photoluminescence en fonction de la température; la largeur, la position et l'intensité des bandes sont caractéristiques. La variation de position est « anormale » comme il a été discuté plus haut. La largeur des pics est typiquement plus mince à basse

température et s'élargit. L'augmentation des interactions électron-phonon en est la cause. Toutefois, ceci est généralement observable pour des températures plus basses que celles présentées ici. Les 3 spectres de la Figure 26 n'ont donc pas une variation de largeur significative. La troisième propriété est l'intensité qui est analysée, en utilisant la dépendance de l'équation (4). Ce phénomène est appelé l'extinction de photoluminescence ou « PL quenching » et son origine est débattue [82]. Les deux mécanismes proposés sont celui de Seitz-Mott (à un centre) [83] [84] et celui de Schön-Klasens (à plusieurs centres) [85] [86]. Les deux mécanismes invoquent la présence de défauts dans le matériau ainsi qu'une énergie activant un mécanisme non radiatif d'une bande d'émission. Il est important de noter que la distinction entre ces deux phénomènes se fait beaucoup mieux lorsque l'efficacité quantique interne (IQE) est près de l'unité [87]. Dans le cas présenté, cette distinction n'est pas possible, donc la valeur est simplement donnée. À but comparatif, l'énergie d'activation thermique de défauts dans le  $\text{WSe}_2$  et le  $\text{WS}_2$  est de  $\sim 40\text{meV}$ , soit un peu plus bas [88] [89].

L'énergie d'activation calculée ne correspond à aucun des trois modes intracouches typiquement observées par diffusion Raman, voir chapitre 2.1.3. Toutefois, Ziletti et al [90] ont prédit l'existence de plusieurs types d'oxyde à la surface du BP par simulation. Selon eux, un mode Raman existe à  $390\text{ cm}^{-1}$  ce qui correspondrait à l'énergie ajustée aux données. Il faudrait dans le futur vérifier s'il y a effectivement un couplage à cette énergie. D'autre part, cette réalisation porte à un questionnement fondamental : quel est le matériau qui est sondé? L'existence d'une couche d'oxydation à la surface du BP change la perspective dans laquelle seulement du BP massif est présent. La queue d'Urbach précédemment observée pourrait elle aussi être causée par des défauts dus à l'oxydation à la surface. Cette théorie n'est pas hors de l'ordinaire considérant la sensibilité du BP à l'environnement, mais aussi considérant les problèmes similaires pour les points quantiques. En effet, l'oxydation de points quantique permet le piégeage de porteur de charge dans des états de surface [91]. Dans ces situations, l'encapsulation des points quantiques est la solution. Dans le cas du BP, l'encapsulation est une solution future, mais à ce stade de la recherche, comprendre les mécanismes d'oxydations ou éviter l'oxydation totalement est plus urgent. La section suivante en témoigne aussi.

## 5.2 Dépendance en puissance de la photoluminescence

La série en puissance est la mesure de l'intensité de PL en fonction de la densité d'énergie de la pompe sur l'échantillon. Tout comme les mesures de la Figure 27, l'intensité est le signal mesuré à l'amplificateur qui correspond à une intégration du signal contenant uniquement la photoluminescence du BP. La puissance de pompe est proportionnelle à la densité de porteur générée dans l'échantillon et est variée à l'aide d'un filtre variable à densité neutre. Cette mesure est prise à température ambiante, 293K, et à plus basse température, 98K. La Figure 28 contient alors deux séries de données montrant une augmentation du signal avec la densité de puissance. La série à plus basse température est décalée vers le haut ce qui est compatible avec la série en température de la Figure 27. Sinon, la différence la plus frappante est le comportement à plus haute densité où une baisse d'efficacité est observée. À 98K, ce caractère est moins important.

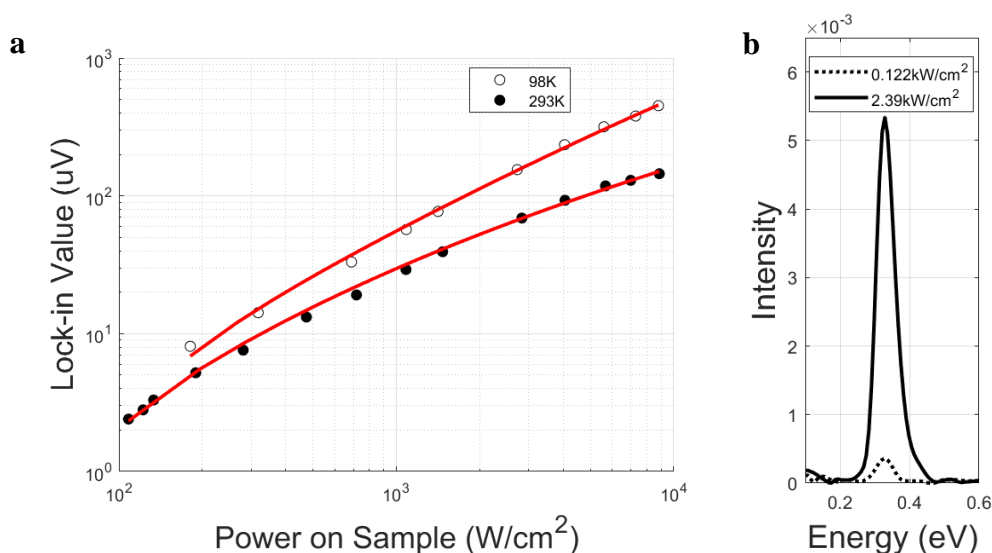


Figure 28: a) Dépendance en puissance de la photoluminescence du phosphore noir. L'axe x est la puissance sur le flocon de BP et l'axe y est la valeur indiquée par le LIA (intégration de la PL).

Les points noirs sont pour la température ambiante (293K) et les points blancs pour une température de 98K. Les lignes rouges sont des ajustements du modèle ABC pour un matériau dopé p. b) Exemple de spectre pour une puissance de pompe basse (trait pointillé) et une élevée (trait plein). Quand normalisé, ceux-ci sont pratiquement identiques.

Le modèle ABC décrit au chapitre 2.2.1 a été utilisé comme ajustement à la série de puissance. L'équation (3) est utilisé pour l'ajustement permettant de calculer le rapport  $C/B^2$ . Pour ce faire,

une approximation de  $G_{int}$  est utilisée soit  $G_{int} = P \frac{abs}{d}$  où  $abs$  est l'absorption du BP et  $d$  est la profondeur d'absorption. L'absorption à 808nm est approximée comme étant 31% selon la figure S1b de Bullock et al. [92] en considérant que 68% de la lumière incidente est transmise et 45% est absorbée. La profondeur est approximée comme étant l'épaisseur du flocon. La valeur de la concentration de trous à l'équilibre  $p_0 \sim 10^{16} cm^{-3}$  [93] est utilisée pour le calcul du ratio. L'ajustement a été normalisée par l'erreur de chaque point (chapitre 4.3.1). En effet, les mesures à basses puissances ont une erreur environ 10 fois plus élevée. La série à température ambiante a un ratio de  $2,4 \cdot 10^{-9} s$  et celle à basse température a un ratio de  $1,5 \cdot 10^{-10} s$ . À but comparatif, il est de  $3,9 \cdot 10^{-8} s$  pour des pérovskites d'halogénure de plomb [47]. Il est intéressant de constater que la recombinaison Auger non radiative est plus importante à haute température ce qui n'est pas en concordance avec la hausse du bandgap. Pour pouvoir faire une analyse quantitative des différents coefficients sans utiliser plusieurs approximations, il faudra avoir accès à une plus grande gamme de puissance et une calibration pour calculer l'efficacité de photoluminescence au lieu d'une valeur proportionnelle.

## CHAPITRE 6 CONCLUSION

Une nouvelle méthode de fabrication est développée pour l'intégration de contact électrique sur des dispositifs à flocons bidimensionnels. La fabrication conventionnelle des contacts par lithographie par faisceaux d'électrons cause des dommages à l'interface du flocon modifiant ses propriétés électriques rendant certaines mesures peu révélatrices. Cet instrument coûte aussi cher en temps et en manutention. La méthode développée permet de transférer des contacts d'un substrat sacrificiel à l'échantillon voulu de manière rapide, peu coûteuse et surtout sans dommage. Un film de polycarbonate sur une étampe en PDMS est utilisé au même qu'un transfert d'hétérostructure permettant l'implémentation rapide de la technique dans un laboratoire effectuant ce type de fabrication. Ce procédé est toutefois limité par la dextérité nécessaire. Les contacts électriques sont efficacement décollés de leur substrat, mais si cette étape manuelle est mal faite, il est possible de briser l'étampe avant même qu'elle soit utilisée. Le décollage est déjà peu précis et non optimisé, donc la quantité de contact gaspillé est grande. Pour des substrats accepteurs autres, la méthodologie doit être adaptée. Certains dispositifs pourraient ne pas pouvoir résister à la dissolution avec un solvant organique. La dernière contrainte est liée à la forme des contacts. Ceux-ci sont fabriqués par photolithographie, donc seulement les motifs disponibles sur le masque peuvent être utilisés. Leur taille est aussi limitée, car la flexion du film briserait un contact trop long. Une voie de recherche reste intéressante soit le soulèvement direct et individuel des contacts. Voici trois recommandations d'exploration pour accomplir cette tâche : essayer différents traitements de surface sur les contacts et/ou le polymère, tester différents polymères sur l'étampe et changer la méthode de fabrication de contact de façon à diminuer leur adhérence au substrat donneur.

Un montage de microphotoluminescence a été remodelé. Le microscope a été bougé de façon à avoir un visuel sur l'échantillon, et ce même pendant la prise de mesure. Ceci est particulièrement important pour des mesures en température pour lesquelles l'échantillon bouge. La pompe a été changée pour être uniforme à l'aide d'une fibre optique. Un calcul de densité sur l'échantillon est alors plus juste. Une combinaison d'ajustements (paramètres de l'amplificateur, connexions électriques, méthodologie d'alignement de la PL, position des miroirs du spectromètre) a finalement permis une détection 50 fois plus sensible. Le tout permet des mesures de photoluminescence en puissance de pompage, ce qui n'était précédemment pas possible, sur 3

ordres de grandeur. Dans le domaine d'application du montage, le facteur limitant est le cryostat. En moyenne, les fuites ne permettent pas de descendre la température pendant plus de 5 minutes. Le miroir dichroïque contraint la gamme de longueurs d'onde du laser possible à utiliser. Une recommandation serait de penser à comment remplacer ce miroir.

La photoluminescence d'un flocon de phosphore noir sur un polymère à différentes puissances et température est faite en utilisant ce même montage. La dépendance en température a dévoilé l'activation d'un mécanisme non radiatif à une énergie de 49meV. Celui-ci provient de défauts à l'intérieur du matériau. Toutefois, une étude plus sérieuse devra confirmer non seulement la valeur, mais aussi la provenance exacte. Les recommandations sont d'explorer l'oxyde à la surface du phosphore noir et les défauts du cristal. Les spectres en température présentent la même tendance que d'autres groupes de recherche ce qui ouvre cette voie d'exploration dans le futur. Essayer de trouver un modèle qui ajuste correctement leur forme pourrait aussi aider à caractériser le BP. Finalement, un comportement sous-linéaire est observé en puissance et il est décrit à l'aide d'un modèle ABC approximatif pour un matériau dopé p. La quantité de données récoltées limite les conclusions possibles à faire, mais les résultats sont tout de même réalistes. Les ratios  $C/B^2$  d'émissions radiatives et de recombinaisons Auger sont d'ordre  $10^{-9}s$  à température ambiante et  $10^{-10}s$  à 98K. Continuer la prise de mesure pour une étude statistique permettrait de solidifier ces résultats qui n'ont jamais encore été étudiés. Une mesure en photoluminescence résolue en temps serait idéale pour calculer les temps de vie et étudier l'évolution des mécanismes non radiatifs. Cette approche offrirait aussi un bon défi technique.

## RÉFÉRENCES

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [2] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622-634, 1947.
- [3] M. S. Johal and L. E. Johnson, *Understanding nanomaterials*, 2 ed., Boca Raton: CRC Press, 2018.
- [4] A. Earnshaw and N. Greenwood, "12 - Phosphorus," in *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997, pp. 473-546.
- [5] N. R. C. (. S. o. M. S. a. Obscurants, "White Phosphorus Smoke," in *Toxicity of Military Smokes and Obscurants: Volume 2*, Washington (DC), National Academies Press (US), 1999.
- [6] P. J. T. Morris and C. A. Russell, *Archives of the British Chemical Industry 1750-1914*, Oxfordshire: British Society for the History of Science, 1988.
- [7] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen and Y. Zhang, "Black phosphorus field-effect transistors," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 5, pp. 372-377, 2014.
- [8] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek and P. D. Ye, "Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility," *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 4033-4041, 2014.

- [9] S. P. Koenig, R. A. Doganov, H. Schmidt, A. H. Castro Neto and B. Özyilmaz, "Electric field effect in ultrathin black phosphorus," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 10, p. 103106, 2014.
- [10] S. C. Dhanabalan, J. S. Ponraj, Z. Guo, Q. Bao and H. Zhang, "Emerging Trends in Phosphorene Fabrication towards Next Generation Devices," *Advanced Science*, vol. 4, no. 6, 2017.
- [11] J. Cho, E. F. Schubert and J. K. Kim, "Efficiency droop in light-emitting diodes: Challenges and countermeasures," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 7, no. 3, pp. 408-421, 2013.
- [12] A. Morita, "Semiconducting Black phosphorus," *Applied Physics A Solids and Surfaces*, vol. 39, no. 4, pp. 227-242, 1986.
- [13] H. Du, X. Lin, Z. Xu and D. Chu, "Recent developments in black phosphorus transistors," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 34, pp. 8760-8775, 2015.
- [14] J. C. Slater, G. F. Koster and J. H. Wood, "Symmetry and free electron properties of the gallium energy bands," *Physical Review*, vol. 126, no. 4, pp. 1307-1317, 1962.
- [15] D. Çakır, C. Sevik and F. Peeters, "Significant effect of stacking on the electronic and optical properties of few-layer black phosphorus," *Physical Review B*, vol. 92, no. 16, p. 165406, 2015.
- [16] J. Dai and X. C. Zeng, "Bilayer phosphorene: Effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 7, pp. 1289-1293, 2014.
- [17] Y. Mu and M. S. Si, "The mechanical exfoliation mechanism of black phosphorus to phosphorene: A first-principles study," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 112, no. 3, p. 37003, 2015.



- [18] F. He, Y. Zhou, Z. Ye, S.-H. Cho, J. Jeong, X. Meng and Y. Wang, "Moiré Patterns in 2D Materials: A Review," *American Chemical Society*, vol. 15, no. 4, pp. 5944-5958, 2021.
- [19] S. Zhao, E. Wang, E. A. Üzer, S. Guo, R. Qi, J. Tan, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Nilges, P. Gao, Y. Zhang, H.-M. Cheng, B. Liu, X. Zou and F. Wang, "Anisotropic moiré optical transitions in twisted monolayer/bilayer phosphorene heterostructures," *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 3947, 2021.
- [20] Z.-X. Hu, X. Kong, J. Qiao, B. Normand and W. Ji, "Interlayer electronic hybridization leads to exceptional thickness-dependent vibrational properties in few-layer black phosphorus," *Nanoscale*, vol. 8, no. 5, pp. 2740-2750, 2016.
- [21] M. Z. Rahman, C. W. Kwong, K. Davey and S. Z. Qiao, "2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: Fundamentals to applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, no. 3, pp. 709-728, 2016.
- [22] J. Yang, R. Xu, J. Pei, Y. W. Myint, F. Wang, Z. Wang, S. Zhang, Z. Yu and Y. Lu, "Optical tuning of exciton and Trion emissions in monolayer phosphorene," *Light: Science & Applications*, vol. 4, no. 7, 2015.
- [23] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang and W. Ji, "High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus," *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, p. 4475, 2014.
- [24] C. Chen, X. Lu, B. Deng, X. Chen, Q. Guo, C. Li, C. Ma, S. Yuan, E. Sung, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Yang and F. Xia, "Widely tunable mid-infrared light emission in thin-film black phosphorus," *Science Advances*, vol. 6, no. 7, 2020.
- [25] H. Kim, S. Z. Uddin, D.-H. Lien, M. Yeh, N. S. Azar, S. Balendhran, T. Kim, N. Gupta, Y. Rho, C. P. Grigoropoulos, K. B. Crozier and A. Javey, "Actively variable-spectrum optoelectronics with black phosphorus," *Nature*, vol. 596, no. 7871, pp. 232-237, 2021.

- [26] A. Castellanos-Gomez, "Black phosphorus: Narrow Gap, wide applications," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 21, pp. 4280-4291, 2015.
- [27] C. Kaneta, H. Katayama-Yoshida and A. Morita, "Lattice dynamics of Black Phosphorus," *Solid State Communications*, vol. 44, no. 5, pp. 613-617, 1982.
- [28] S. Sugai and I. Shirovani, "Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus," *Solid State Communications*, vol. 53, no. 9, pp. 753-755, 1985.
- [29] J. Kim, J.-U. Lee, J. Lee, H. J. Park, Z. Lee, C. Lee and H. Cheong, "Anomalous polarization dependence of Raman scattering and crystallographic orientation of black phosphorus," *Nanoscale*, vol. 7, no. 44, pp. 18708-18715, 2015.
- [30] A.-L. Phaneuf-L'Heureux, A. Favron, J.-F. Germain, P. Lavoie, P. Desjardins, R. Leonelli, R. Martel and S. Francoeur, "Polarization-resolved Raman study of bulk-like and davydov-induced vibrational modes of exfoliated black phosphorus," *Nano Letters*, vol. 16, no. 12, pp. 7761-7767, 2016.
- [31] X. Wang, N. Mao, W. Luo, H. Kitadai and X. Ling, "Anomalous phonon modes in black phosphorus revealed by resonant Raman scattering," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 11, pp. 2830-2837, 2018.
- [32] A. S. Pawbake, M. B. Erande, S. R. Jadkar and D. J. Late, "Temperature Dependent Raman spectroscopy of electrochemically exfoliated few layer black phosphorus nanosheets," *RSC Advances*, vol. 6, no. 80, pp. 76551-76555, 2016.
- [33] H. B. Ribeiro, C. E. Villegas, D. A. Bahamon, D. Muraca, A. H. Castro Neto, E. A. de Souza, A. R. Rocha, M. A. Pimenta and C. J. de Matos, "Edge phonons in black phosphorus," *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, 2016.
- [34] H. B. Ribeiro, M. A. Pimenta and C. J. S. de Matos, "Raman spectroscopy in black phosphorus," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, no. 1, pp. 76-90, 2017.

- [35] S. Ge, C. Li, Z. Zhang, C. Zhang, Y. Zhang, J. Qiu, Q. Wang, J. Liu, S. Jia, J. Feng and D. Sun, "Dynamical evolution of anisotropic response in black phosphorus under ultrafast photoexcitation," *Nano Letters*, vol. 15, no. 7, pp. 4650-4656, 2015.
- [36] R. J. Suess, M. M. Jadidi, T. E. Murphy and M. Mittendorff, "Carrier Dynamics and transient photobleaching in thin layers of black phosphorus," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 8, p. 081103, 2015.
- [37] K. Wang, B. M. Szydłowska, G. Wang, X. Zhang, J. J. Wang, J. J. Magan, L. Zhang, J. N. Coleman, J. Wang and W. J. Blau, "Ultrafast nonlinear excitation dynamics of black phosphorus nanosheets from visible to mid-infrared," *ACS Nano*, vol. 10, no. 7, pp. 6923-6932, 2016.
- [38] W. Wu, Y. Zhou, J. Wang, Y. Shao, D. Kong, Y. Gao and Y. Wang, "The pump fluence and wavelength-dependent ultrafast carrier dynamics and optical nonlinear absorption in black phosphorus nanosheets," *Nanophotonics*, vol. 9, no. 7, pp. 2033-2043, 2020.
- [39] D. Hanlon, C. Backes, E. Doherty, C. S. Cucinotta, N. C. Berner, C. Boland, K. Lee, A. Harvey, P. Lynch, Z. Gholamvand, S. Zhang, K. Wang, G. Moynihan, A. Pokle, Q. M. Ramasse, N. McEvoy, W. J. Blau, J. Wang, G. Abellan, F. Hauke, A. Hirsch, S. Sanvito, D. D. O'Regan, G. S. Duesberg, V. Nicolosi and J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics," *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, p. 8563, 2015.
- [40] S. Zhang, X. Zhang, H. Wang, B. Chen, K. Wu, K. Wang, D. Hanlon, J. N. Coleman, J. Chen, L. Zhang and J. Wang, "Size-dependent saturable absorption and mode-locking of dispersed black phosphorus nanosheets," *Optical Materials Express*, vol. 6, no. 10, p. 3159, 2016.
- [41] Z. Guo, H. Zhang, S. Lu, Z. Wang, S. Tang, J. Shao, Z. Sun, H. Xie, H. Wang, X.-F. Yu and P. K. Chu, "From black phosphorus to phosphorene: Basic solvent exfoliation, evolution of

- Raman scattering, and applications to ultrafast photonics," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 45, pp. 6996-7002, 2015.
- [42] S. B. Lu, L. L. Miao, Z. N. Guo, X. Qi, C. J. Zhao, C. J. Zhang, S. C. Wen, D. Y. Tang and D. Y. Fan, "Broadband nonlinear optical response in multi-layer Black Phosphorus: An emerging infrared and mid-infrared optical material," *Optics Express*, vol. 23, no. 9, p. 11183, 2015.
- [43] S. Tang, Z. He, G. Liang, S. Chen, Y. Ge, D. K. Sang, J. Lu, S. Lu, Q. Wen and H. Zhang, "Pulse duration dependent nonlinear optical response in black phosphorus dispersions," *Optics Communications*, vol. 406, pp. 244-248, 2018.
- [44] J.-Y. Xu, L.-F. Gao, C.-X. Hu, Z.-Y. Zhu, M. Zhao, Q. Wang and H.-L. Zhang, "Preparation of large size, few-layer black phosphorus nanosheets via phytic acid-assisted liquid exfoliation," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 52, pp. 8107-8110, 2016.
- [45] L. E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, pp. 4403-4409, 1984.
- [46] S. J. Sweeny, T. D. Eales and I. P. Marko, "The physics of mid-infrared semiconductor materials and heterostructures," *Mid-infrared Optoelectronics*, pp. 3-56, 2020.
- [47] F. Staub, H. Hempel, J.-C. Hebig, J. Mock, U. W. Paetzold, U. Rau, T. Unold and T. Kirchartz, "Beyond bulk lifetimes: Insights into lead halide perovskite films from time-resolved photoluminescence," *Physical Review Applied*, vol. 6, no. 4, 2016.
- [48] M. A. Lampert, "Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids," *Physical Review Letters*, vol. 1, no. 12, pp. 450-453, 1958.
- [49] K. Kheng, R. T. Cox, M. Y. d' Aubigné, F. Bassani, K. Saminadayar and S. Tatarenko, "Observation of negatively charged excitons x- in semiconductor Quantum Wells," *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 11, pp. 1752-1755, 1993.

- [50] D.-H. Lien, S. Z. Uddin, M. Yeh, M. Amani, H. Kim, J. W. Ager, E. Yablonovitch and A. Javey, "Electrical suppression of all nonradiative recombination pathways in monolayer semiconductors," *Science*, vol. 364, no. 6439, pp. 468-471, 2019.
- [51] X. Zheng and X. Zhang, "Excitons in two-dimensional materials," 31 October 2019. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1911.00087>. [Accessed 5 November 2021].
- [52] X.-X. Xhang, T. Cao, Z. Lu, Y.-C. Lin, F. Zhang, Y. Wang, Z. Li, J. C. Hone, J. A. Robinson, D. Smirnov, S. G. Louie and T. F. Heinz, "Magnetic brightening and control of dark excitons in Monolayer WSE<sub>2</sub>," *Nature Nanotechnology*, vol. 12, no. 9, pp. 883-888, 2017.
- [53] Y. Zhou, G. Scuri, D. S. Wild, A. A. High, A. Dibos, L. A. Jauregui, C. Shu, K. De Greve, K. Pistunova, A. Y. Joe, T. Taniguchi, K. Watanabe, P. Kim, M. D. Lukin and H. Park, "Probing dark excitons in atomically thin semiconductors via near-field coupling to surface plasmon polaritons," *Nature Nanotechnology*, vol. 12, no. 9, pp. 856-860, 2017.
- [54] Y. You, X.-X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybersten, D. R. Reichman and T. F. Heinz, "Observation of biexcitons in Monolayer WSE<sub>2</sub>," *Nature Physics*, vol. 11, no. 6, pp. 477-481, 2015.
- [55] D. Mafra, "Using inelastic scattering of light to understand the nature of electron-phonon interactions and phonon self-energy renormalizations in graphene materials," 2012.
- [56] Y. Huang, E. Sutter, N. N. Shi, J. Zheng, T. Yang, D. Englund, H.-J. Dao and P. Sutter, "Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials," *ACS Nano*, vol. 9, no. 11, pp. 10612-10620, 2015.
- [57] G. F. Schneider, V. E. Calado, H. Zandbergen, L. M. Vandersypen and C. Dekker, "Wedging transfer of nanostructures," *Nano Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1912-1916, 2010.
- [58] "Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp," *Nature Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 33-38, 2006.

- [59] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, 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*, vol. 1, no. 1, p. 011002, 2014.
- [60] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard and C. R. Dean, "One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material," *Science*, vol. 342, no. 6158, pp. 614-617, 2013.
- [61] Y. Liu, J. Guo, E. Zhu, L. Liao, S.-J. Lee, M. Ding, I. Shakir, V. Gambin, Y. Huang and X. Duan, "Approaching the Schottky–Mott limit in van der Waals metal–semiconductor junctions," *Nature*, vol. 557, no. 7707, pp. 696-700, 2018.
- [62] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors. physics and materials properties*, New York: Springer, 2005.
- [63] L. Novotny and B. Hecht, "Dipole emission near planar interfaces," in *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 2006, pp. 335-362.
- [64] Shin-Marunouchi Building, "CYTOP-Downloads," AGC Inc. Chemicals Company, [Online]. Available: <https://www.agc-chemicals.com/jp/en/fluorine/products/cytop/download/index.html>. [Accessed 2 November 2021].
- [65] W. Shi, Y. Zheng and J. Yu, "Polymer Dielectric in Organic Field-Effect Transistor," *IntechOpen*, 11 Mai 2017. [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/chapters/53049>. [Accessed 24 Octobre 2021].
- [66] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces," *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006.

- [67] D. B. Murphy and M. W. Davidson, *Fundamentals of Light Microscopy and electronic imaging*, Hoboken: Wiley-Blackwell, 2013.
- [68] "Introduction to Reflective Objectives," EdmundOptics, [Online]. Available: <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/microscopy/introduction-to-reflective-objectives/>. [Accessed 27 Octobre 2021].
- [69] P. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2 ed., New York: J. Wiley & Sons, 2007.
- [70] P. Danielson, "Rate-of-rise curves as a diagnostic tool," Normandale Community College, [Online]. Available: <https://www.normandale.edu/departments/stem-and-education/vacuum-and-thin-film-technology/vacuum-technology-resources--the-danielson-collection/articles/rate-of-rise-curves-as-a-diagnostic-tool>. [Accessed 18 November 2021].
- [71] Bruker, "Vertex 70 User Manual," BRUKER OPTIK, July 2013. [Online]. Available: [http://www.gfmoorelab.com/uploads/4/2/3/1/42315775/vertex\\_70\\_i26021\\_en\\_6th\\_rev\\_edition-2.pdf](http://www.gfmoorelab.com/uploads/4/2/3/1/42315775/vertex_70_i26021_en_6th_rev_edition-2.pdf). [Accessed 28 September 2021].
- [72] J. Shao, W. Lu, X. Lü, F. Yue, Z. Li, S. Guo and J. Chu, "Modulated photoluminescence spectroscopy with a step-scan fourier transform infrared spectrometer," *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, no. 6, p. 063104, 2006.
- [73] M. L. Meade, *Lock-in amplifiers: principles and applications*, London: Peter Peregrinus, 1983.
- [74] G. Kloos, *Applications of lock-in amplifiers in optics*, Bellingham: SPIE Press, 2018.
- [75] Z. Instruments, *MFLI User Manual*, Zurich: Zurich Instruments AG, 2021.
- [76] C. Yu, Z. Chen, J. J. Wang, W. Pfenninger, N. Vockic, J. T. Kenney and K. Shum, "Temperature dependence of the band gap of perovskite semiconductor compound CsSnI<sub>3</sub>," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 6, p. 063526, 2011.

- [77] C. E. Villegas, A. R. Rocha and A. Marini, "Anomalous temperature dependence of the band gap in Black Phosphorus," *Nano Letters*, vol. 16, no. 8, pp. 5095-5101, 2016.
- [78] S. Huang, F. Wang, G. Zhang, C. Song, Y. Lei, Q. Xing, C. Wang, Y. Zhang, J. Zhang, Y. Xie, L. Mu, C. Cong, M. Huang and H. Yan, "From anomalous to normal: Temperature dependence of the band gap in two-dimensional black phosphorus," *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 15, p. 156802, 2020.
- [79] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, New York: Dover, 1971.
- [80] S. R. Logan, "The origin and status of the arrhenius equation," *Journal of Chemical Education*, vol. 59, no. 4, p. 279, 1982.
- [81] M. A. Reshchikov and R. Y. Korotkov, "Analysis of the temperature and excitation intensity dependencies of photoluminescence in undoped gan films," *Physical Review B*, vol. 64, no. 11, 2001.
- [82] M. A. Reshchikov, "Mechanisms of thermal quenching of defect-related luminescence in semiconductors," *physica status solidi (a)*, vol. 218, no. 1, p. 2000101, 2020.
- [83] F. Seitz, "An interpretation of Crystal Luminescence," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 35, p. 74, 1939.
- [84] R. W. Gurney and N. F. Mott, "Luminescence in solids," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 35, p. 69, 1939.
- [85] M. Schön, "Zum leuchtmechanismus der kristallphosphore," *Zeitschrift for Physik*, vol. 119, no. 7-8, pp. 463-471, 1942.
- [86] H. A. Klasens, "Transfer of energy between centres in Zinc Sulphide phosphors," *Nature*, vol. 158, no. 4009, pp. 306-307, 1946.



- [87] M. A. Reshchikov, "Temperature dependence of defect-related photoluminescence in III-V and II-VI semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 1, p. 012010, 2014.
- [88] Z. Wu, Z. Luo, Y. Shen, W. Zhao, W. Wang, H. Nan, X. Guo, L. Sun, X. Wang, Y. You and Z. Ni, "Defects as a factor limiting carrier mobility in WSe<sub>2</sub>: A spectroscopic investigation," *Nano Research*, vol. 9, no. 12, pp. 3622-3631, 2016.
- [89] L. Kłopotowski, C. Backes, A. A. Mitioglu, V. Vega-Mayoral, D. Hanlon, J. N. Coleman, V. Y. Ivanov, D. K. Maude and P. Plochocka, "Revealing the nature of excitons in liquid exfoliated monolayer tungsten disulphide," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 42, p. 425701, 2016.
- [90] A. Ziletti, A. Carvalho, P. E. Trevisanutto, D. K. Campbell, D. F. Coker and A. H. Castro Neto, "Phosphorene oxides: Bandgap Engineering of phosphorene by oxidation," *Physical Review B*, vol. 91, no. 8, 2015.
- [91] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan and C. Delerue, "Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of Oxygen," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 1, pp. 197-200, 1999.
- [92] J. Bullock, M. Amani, J. Cho, Y.-Z. Chen, G. H. Ahn, V. Adinolfi, V. R. Shrestha, Y. Gao, K. B. Crozier, Y.-L. Chueh and A. Javey, "Polarization-resolved black phosphorus/molybdenum disulfide mid-wave infrared photodiodes with high detectivity at room temperature," *Nature Photonics*, vol. 12, no. 10, pp. 601-607, 2018.
- [93] X. Liu, D. Qu, H.-M. Li, I. Moon, F. Ahmed, C. Kim, M. Lee, Y. Choi, J. H. Cho, J. C. Hone and W. J. Yoo, "Modulation of quantum tunneling via a vertical two-dimensional black phosphorus and molybdenum disulfide p-N junction," *ACS Nano*, vol. 11, no. 9, pp. 9143-9150, 2017.

- [94] S. Ge, C. Li, Z. Zhang, Y. Zhang, J. Qiu, Q. Wang, J. Liu, S. Jia, J. Feng and D. Sun, "Dynamical evolution of anisotropic response in black phosphorus under ultrafast photoexcitation," *Nano Letters*, vol. 15, no. 7, pp. 4650-4656, 2015.
- [95] P. T. Landsberg and A. R. Beattie, "Auger Effect in Semiconductors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 8, pp. 73-75, 1959.

## ANNEXE A CONTACTS ÉLECTRIQUES

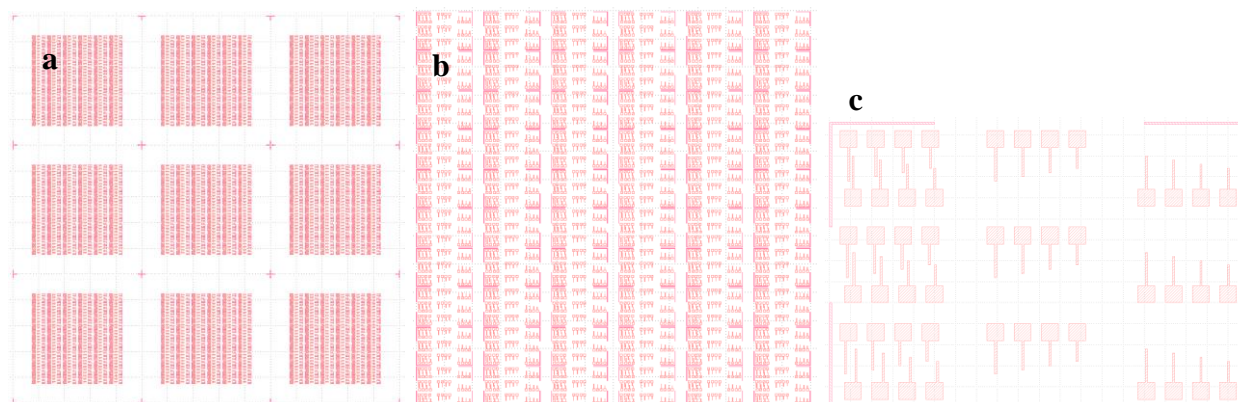


Figure S1 : Dessin CAD du photomasque utilisé pour la photolithographie des contacts électriques. a) dessin complet, b) un motif sur les neufs et c) un contenant de contacts sur les 540. Au total, 19440 contacts sont fabriqués. Comme échelle, les « pads » sont de 40x40 $\mu$ m.

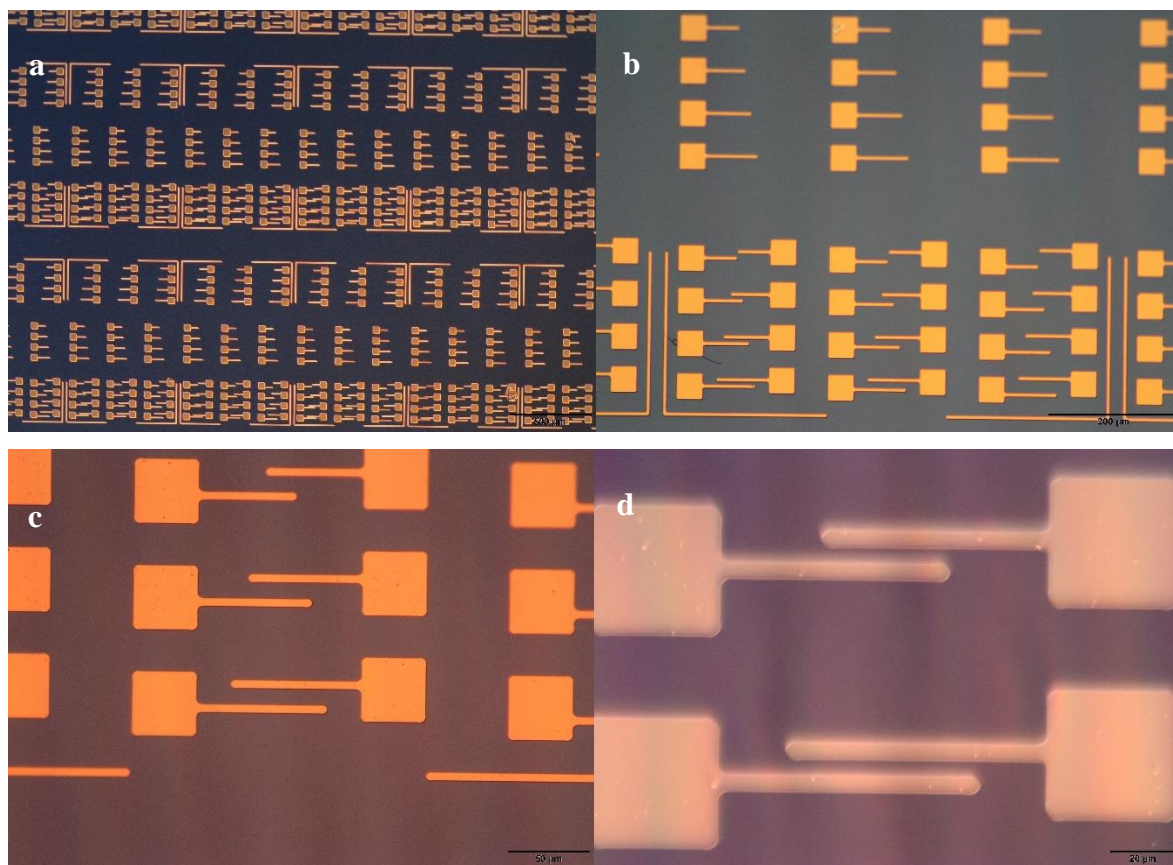


Figure S2 : Photo sous un microscope optique des contacts sur le substrat sacrificiel en silicium. Le grossissement est de a) 10x, b) 20x, c) 50x et d) 100x.

## ANNEXE B ÉTUDE DE DISSOLUTION DU PC SUR DU CYTOP

Habituellement, le PC se dissout facilement sur du silicium quand il est trempé dans du chloroforme. Pour une raison inconnue, ce n'est pas le cas quand il est sur du CYTOP. Le test consiste à faire un transfert sur un substrat en silicium (témoin) et un en CYTOP pour 4 solvants : 2x chloroforme (avec/sans traitement au plasma), 1x DMF (avec traitement au plasma) et 1x DCM (avec traitement au plasma). Le temps d'attente est d'environ 12h. Le DCM est le seul ayant un résultat satisfaisant.

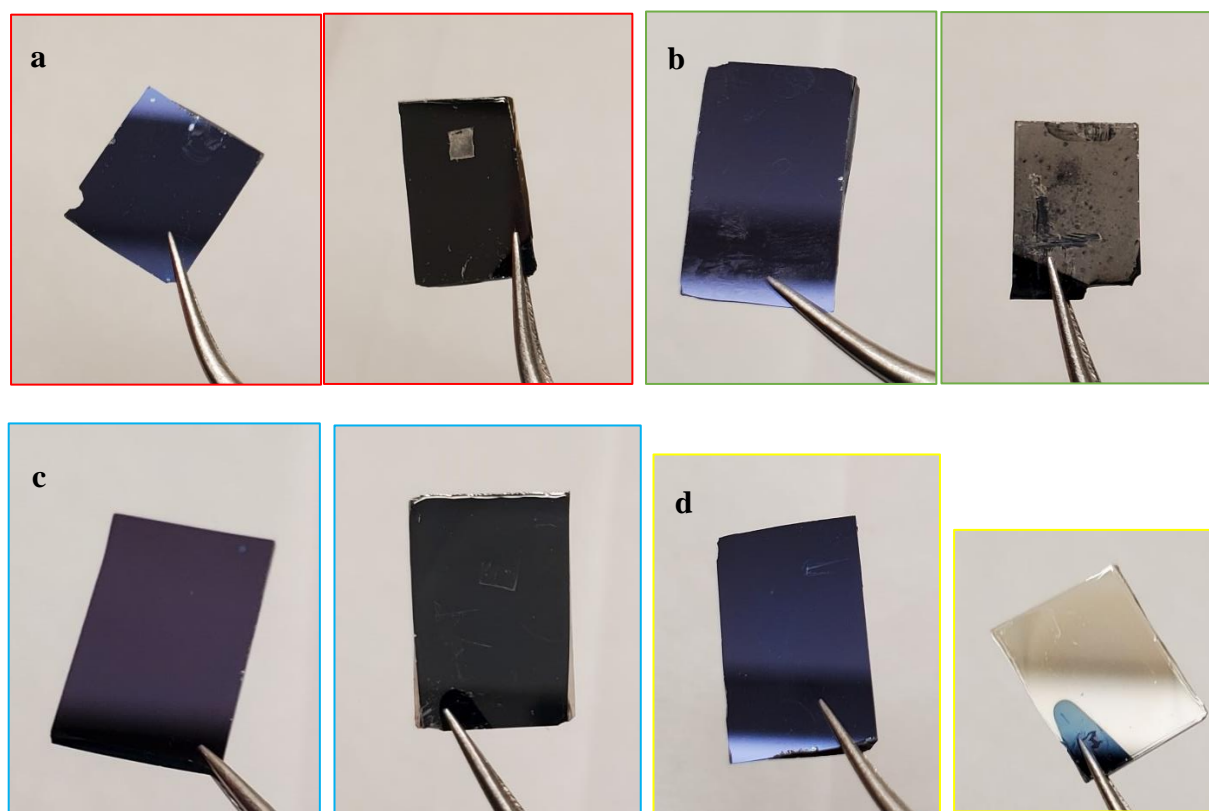


Figure S3 : Résultats du test. a) En rouge, chloroforme sans traitement au plasma. Le PC n'est pas dissout sur le CYTOP comme mentionné. b) En vert, chloroforme avec traitement au plasma. Un film poussiéreux s'est déposé sur le CYTOP et un peu sur le silicium. Ce polymère ne devrait pas se dissoudre ce qui porte à confusion. c) En bleu, DMF et d) en jaune, DCM. Les deux se ressemblent, mais le DMF n'a pas pu finir la dissolution après 12h, donc le DCM est le candidat choisi.

## ANNEXE C PUISSANCE MESURÉE VS SUR L'ÉCHANTILLON

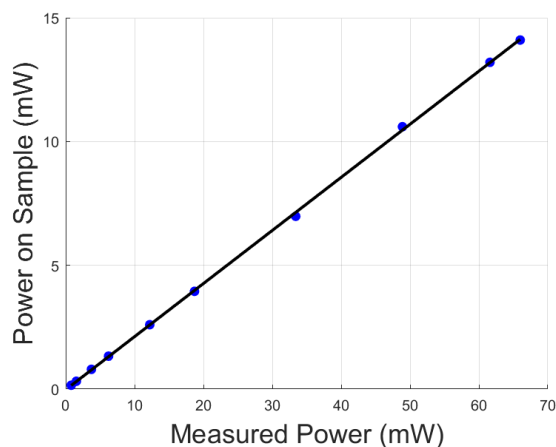


Figure S4 : Relation de puissance entre celle mesurée après la fibre optique (axe x) et celle à l'échantillon dans le cryostat (axe y). Les données sont en bleu et un ajustement linéaire  $ax + b$  en noir où  $a = 0,245$  et  $b = -0,03$ . Celui-ci est utilisé pour trouver la puissance sur l'échantillon lors de la prise de mesure. La fluence ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) est calculée en divisant la puissance sur l'échantillon par la surface illuminée par le laser. Le diamètre de cette surface est défini à sa largeur à mi-hauteur soit  $7 \pm 1\mu\text{m}$ .

## ANNEXE D FLOCON DE BP UTILISÉ POUR LES MESURES



Figure S5 : Flocon de phosphore noir sur un substrat d'aluminium (140nm) recouvert de CYTOP (150nm). L'épaisseur approximative est de  $130 \pm 20\text{nm}$ . Lors des mesures en photoluminescence, la pompe est envoyée sur la section uniforme en bas du flocon. L'échelle (ligne rouge) est de  $40\mu\text{m}$ .

## ANNEXE E AJUSTEMENT DE LA PL

Selon le modèle d'émission bande à bande [62], la photoluminescence devrait avoir la forme suivante :

$$I_{PL}(E) \sim \begin{cases} \sqrt{E - E_{gap}} e^{-\frac{E - E_{gap}}{k_B T}} & E > E_{gap} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

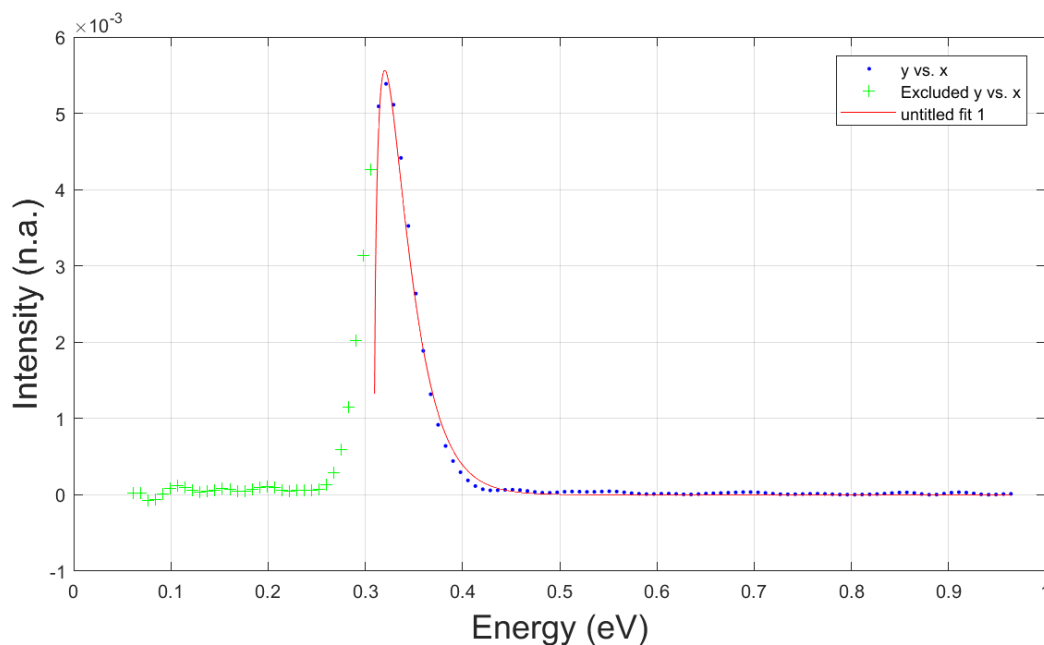


Figure S6 : Essai d'ajustement d'un spectre de photoluminescence pour une émission purement bande à bande (223K). Même en mettant la température comme variable, une partie des données ne peut pas être ajustée sans que l'autre n'en soit affectée. Les paramètres trouvés sont  $E_{gap} = 0,309 \pm 0,001 \text{ eV}$  et  $T = 249 \pm 7 \text{ K}$  avec 95% de confiance. Une température fixe à 223K ne donnait pas des bons résultats.

## ANNEXE F SPECTRE EN PUISSANCE

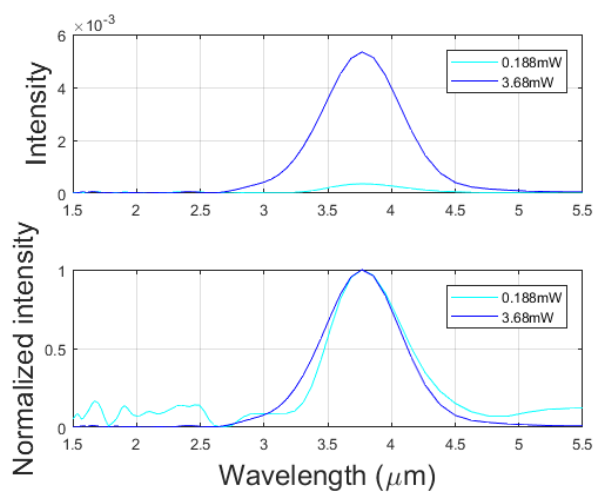


Figure S7 : Spectre de photoluminescence du phosphore noir en fonction de la longueur d'onde pour deux densités de pompe différente. Le graphique du haut est l'intensité donnée par le spectromètre et le graphique du bas est l'intensité normalisée par la valeur maximale du spectre. Aucune différence flagrante n'est observée entre les 2 spectres.