

Contrôle des propriétés optiques de feuillets atomiques

Xavier Marie (marie@insa-toulouse.fr), Cédric Robert et Thierry Amand

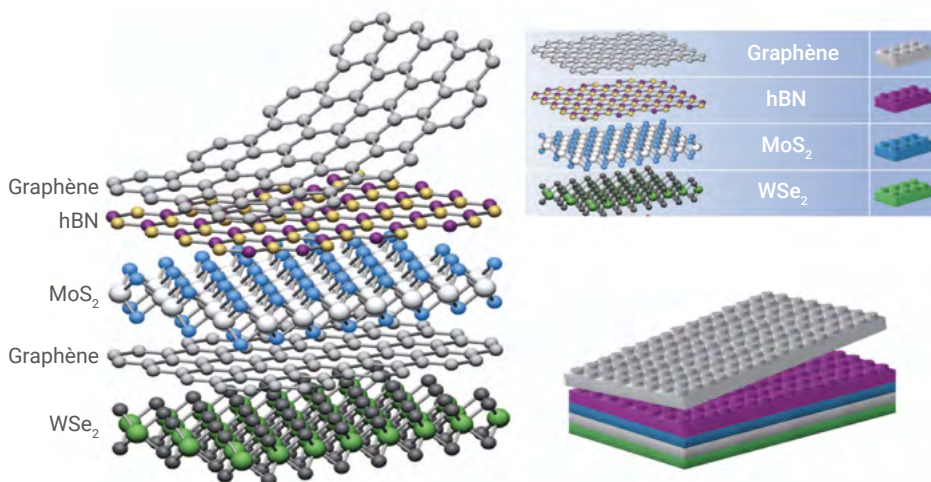
Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, INSA Toulouse & CNRS, 135 avenue de Ranguueil, 31077 Toulouse

Inspirées par le succès du graphène, les recherches sur les cristaux atomiques bidimensionnels (2D) se sont développées extrêmement rapidement au cours de la dernière décennie. La famille des matériaux 2D présente une variété exceptionnelle de propriétés électroniques liées à leur faible dimensionnalité, des isolants aux métaux, semi-métaux, isolants topologiques, semi-conducteurs et supraconducteurs. Des couches atomiquement minces avec des propriétés différentes peuvent être assemblées en empilements verticaux communément appelés hétérostructures de van der Waals, permettant la conception de matériaux artificiels avec des propriétés physiques originales. Nous montrons dans cet article que de telles hétérostructures permettent de contrôler les propriétés optiques d'une monocouche atomique d'un semi-conducteur de manière spectaculaire.

Les matériaux bidimensionnels suscitent un intérêt croissant en physique de la matière condensée. Parmi ces matériaux, les dichalcogénures de métaux de transition (TMD), tels que le diséléniure de molybdène (MoSe_2) ou de tungstène (WSe_2), sont des semi-conducteurs qui se démarquent par leurs propriétés excitoniques exceptionnelles [1]. L'excitation lumineuse de ces monocouches engendre des paires électron-trou fortement liées – les excitons – qui dominent la réponse optique, même à température ambiante (voir *Reflets de la Physique* 50 (2016) 21). Leur comportement, dicté par des interactions lumière-matière d'une intensité remarquable, est au cœur de nombreuses recherches fondamentales et d'applications potentielles.

Hétérostructures de van der Waals : des assemblages de feuillets atomiques comme des empilements Lego®

Après de nombreuses études sur les propriétés électroniques ou optiques remarquables de monocouches atomiques de matériaux lamellaires (graphène, TMD, etc.), une autre voie fascinante s'est ouverte



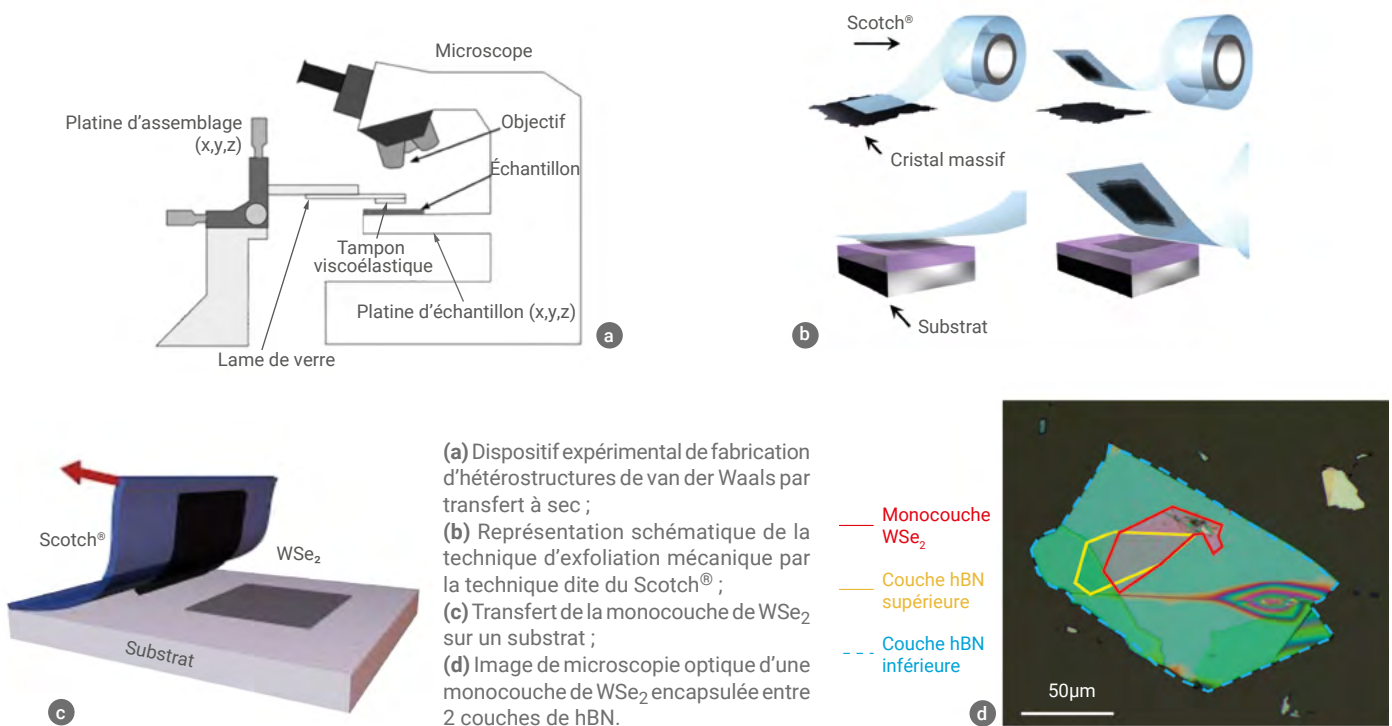
1. Hétérostructure de van der Waals : empilement de feuillets atomiques comme des Lego® [2].

récemment : l'empilement contrôlé de ces feuillets pour former ce que l'on appelle des *hétérostructures de van der Waals* [2]. À l'image de briques de Lego®, ces couches peuvent être assemblées, feuillelet par feuillelet, simplement par l'interaction van der Waals (voir figure 1 et encadré).

Chaque feuillelet – graphène, disulfure de molybdène, nitrure de bore, etc. – conserve ses propriétés intrinsèques. Mais leur empilement donne naissance à un système global doté de comportements électroniques, optiques et mécaniques très particuliers résultant des propriétés de chaque

>>>

FABRICATION D'HÉTÉROSTRUCTURES DE VAN DER WAALS



Les matériaux bidimensionnels, tels que le graphène, les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) ou le nitrure de bore hexagonal (hBN) sont des matériaux lamellaires constitués d'un empilement de monocouches liées entre elles par des liaisons faibles de van der Waals. On peut aisément détacher une monocouche d'un de ces matériaux par exfoliation mécanique et l'empiler sur une autre monocouche d'un autre matériau pour former des hétérostructures dites de van der Waals. Une des techniques de référence pour leur fabrication repose sur le transfert à sec, ou *dry stamping*. L'approche illustrée ici repose sur l'utilisation d'un tampon viscoélastique, une méthode entièrement sèche évitant toute contamination par des solvants chimiques. Le dispositif expérimental se compose d'un microscope optique couplé à des systèmes de positionnement micrométrique à trois axes (figure a). Le tampon est constitué d'un film mince de polymère viscoélastique transparent appelé PDMS (polydiméthylsiloxane) ; il est fixé sur une lame de verre pour en faciliter la manipulation. Le matériau lamellaire est d'abord exfolié mécaniquement à l'aide d'un ruban adhésif (méthode dite du « Scotch® », figure b). Les feuillets obtenus, de différentes épaisseurs et tailles, sont ensuite transférés sur ce tampon transparent qui est ensuite fixé sur un bras motorisé avec un déplacement micromécanique dans les 3 directions de l'espace. Le microscope optique permet d'identifier la taille des feuillets. Le contraste optique permet également une première détermination de l'épaisseur qui peut ensuite être confirmée par des mesures de microscopie à forces atomiques ou de spectroscopie Raman. On peut, avec de l'expérience, sélectionner des monocouches du matériau lamellaire.

Le substrat cible (souvent du silicium recouvert d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ d'épaisseur contrôlée) est placé sur une platine micrométrique x-y-z, permettant un transfert contrôlé avec une précision de l'ordre du micron. Grâce à la transparence du tampon, l'alignement précis du feuillet cible sur le substrat récepteur est possible par observation en transmission. Une fois aligné, le tampon est délicatement mis en contact avec le substrat, puis lentement décollé (figure c). La différence d'adhérence entre le tampon et le substrat permet au feuillet de rester fixé sur ce dernier. On peut répéter le processus avec un autre tampon sur lequel des feuillets d'un autre matériau ont été exfoliés. On obtient ainsi une nanostructure artificielle dans laquelle l'épaisseur de chaque couche peut être contrôlée à l'échelle atomique. Dans le cas de matériaux très réactifs à l'air (comme de nombreux matériaux 2D magnétiques), l'ensemble du dispositif peut être placé dans une boîte à gants avec un environnement inerte (azote ou argon). En outre des recuits thermiques permettent d'éliminer ou de réduire les bulles éventuellement piégées aux interfaces. La figure d montre par exemple une image de microscopie optique d'une monocouche de WSe₂ encapsulée entre 2 couches de hBN. Ce procédé permet des transferts rapides, reproductibles et adaptés à divers matériaux lamellaires. Il constitue un outil précieux pour l'assemblage de dispositifs et d'hétérostructures de van der Waals complexes.

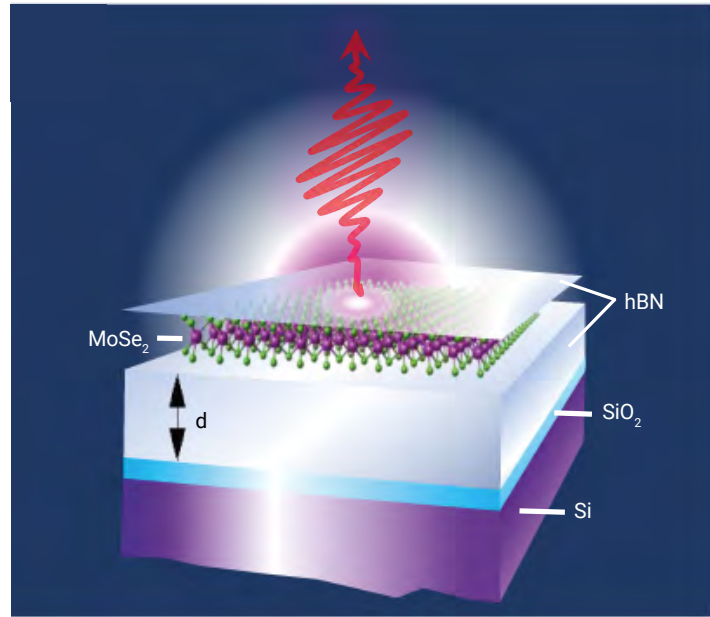
Un avantage par rapport à l'épitaxie réside dans la possibilité d'assembler des couches de matériaux de nature très différente sans problèmes d'adaptation de maille cristalline. Par conséquent, il est possible grâce aux interactions de van der Waals d'empiler une grande variété de matériaux : isolants, métaux, semi-conducteurs, etc. et de fabriquer des hétérostructures de très haute qualité, favorables à l'étude de la physique quantique bidimensionnelle.

>>>

feuille et de leurs interactions. L'angle d'empilement, appelé *twist*, peut également devenir un nouveau degré de liberté. Il suffit parfois d'un petit décalage angulaire pour faire émerger des états quantiques exotiques, comme la supraconductivité dans des bi-couches de graphène.

Ces structures offrent une modularité inédite : elles peuvent être conçues « à la carte » et assemblées manuellement couche par couche. Elles permettent d'explorer des phénomènes électroniques, optiques ou topologiques originaux, que l'on ne rencontre pas dans les matériaux massifs.

Dans cet article, nous présentons des résultats sur le contrôle de l'interaction lumière-matière dans des hétérostructures de van der Waals très simples, constituées principalement d'une monocouche de semiconducteur TMD (MoSe_2 ou WSe_2) prise en sandwich entre deux couches de nitrure de bore hexagonal (hBN), le tout déposé sur un substrat de silicium recouvert d'une fine couche d'oxyde de silicium (SiO_2) : voir figure 2. Les monocouches de MoSe_2 ou WSe_2 sont des semi-conducteurs à énergie de bande interdite directe, comme l'arséniure de gallium (GaAs) bien connu pour ses applications optoélectroniques (lasers, photodétecteurs, etc). Mais contrairement à GaAs, les propriétés optiques – même à température ambiante – sont totalement gouvernées par des excitons (paires électron-trou liées par interaction coulombienne) ayant une énergie de liaison géante de plusieurs centaines de meV. Ces excitons forment un système hydrogénoïde confiné dans une simple monocouche et, de ce fait, ils sont très sensibles à leur environnement : défauts ou charges fluctuantes dans le substrat, rugosité du substrat entraînant des contraintes locales ou encore molécules adsorbées en surface. Ce désordre diélectrique peut être contrôlé et très fortement réduit en encapsulant la monocouche semi-conductrice entre deux couches de quelques dizaines de nanomètres de hBN, un matériau transparent, isolant monocristallin de très haute qualité. Ceci conduit à des spectres optiques à basse température (luminescence, absorption, réflectivité) présentant des raies de largeur très fine, qui sont essentiellement contrôlées par la recombinaison radiative [3]. Cette situation est très rare, voire unique, dans les structures semi-conductrices dans lesquelles les



2. Monocouche de diséléniure de molybdène (MoSe_2) encapsulée entre deux couches de nitrure de bore hexagonal, déposée sur un substrat SiO_2/Si .

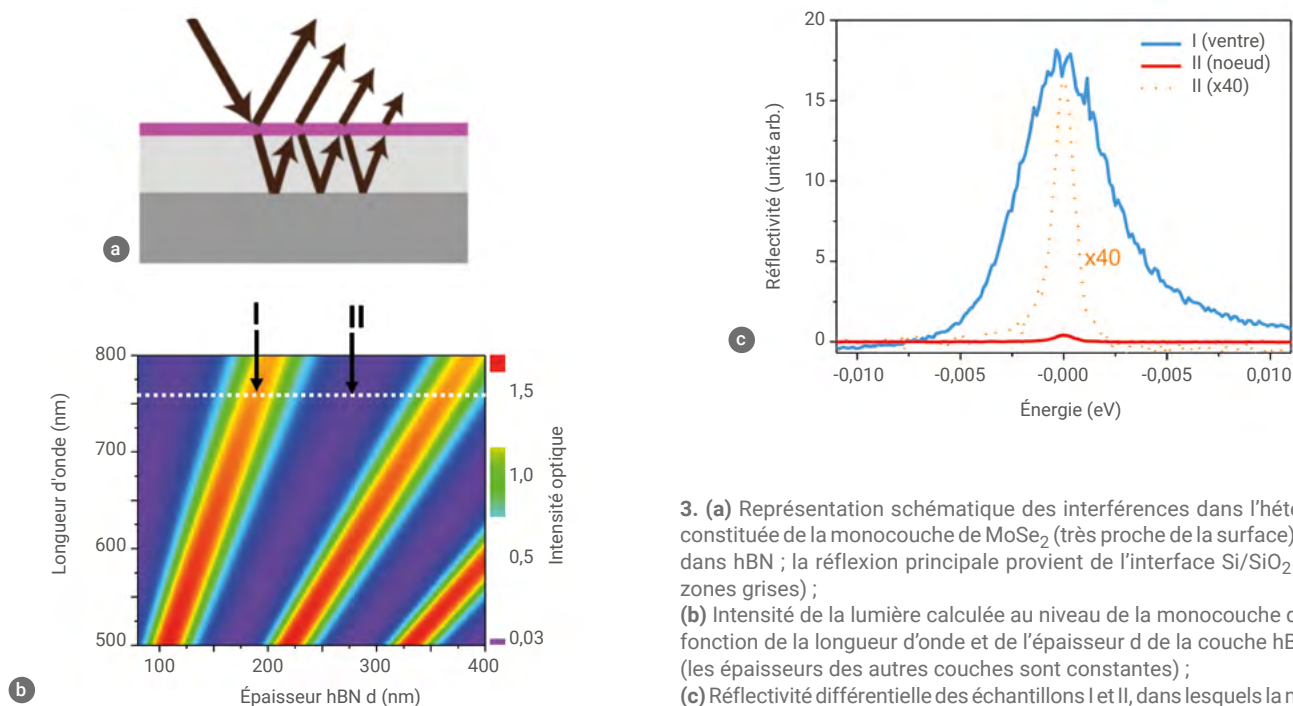
largeurs spectrales sont en général dominées par des élargissements inhomogènes liés au désordre et des élargissements non-radiatifs provenant par exemple de la capture des électrons par des défauts.

MoSe₂ : un miroir optique d'épaisseur atomique

L'optique contemporaine, en quête constante de miniaturisation, explore les frontières ultimes de la manipulation de la lumière. Dans les architectures photoniques classiques, les miroirs sont réalisés à partir de structures diélectriques à multicouches ou de surfaces métalliques. Toutefois, leur miniaturisation est contrainte soit par la longueur d'onde (pour les miroirs diélectriques), soit par la profondeur de peau (pour les miroirs métalliques). Dans ce contexte, les matériaux bidimensionnels ouvrent des perspectives radicalement nouvelles. Ainsi, la monocouche de MoSe_2 encapsulée dans du nitrure de bore hexagonal décrite précédemment peut se comporter comme un miroir extrêmement efficace, tout en étant commutable électriquement. Ceci est possible grâce aux propriétés excitoniques exceptionnelles de ce semi-conducteur atomiquement mince, qui permettent

d'utiliser la résonance excitonique dans la monocouche semi-conductrice pour réfléchir efficacement la lumière incidente. Le comportement miroir du MoSe_2 repose sur un effet d'interférence entre le champ incident et le champ réémis par les excitons, qui a pour conséquence la suppression de la transmission et l'exaltation de la réflexion [4]. Cette situation est analogue à celle d'un dipôle oscillant, qui peut annuler le champ transmis lorsqu'il est excité à la résonance. On peut montrer que la réflectivité maximale de ce miroir atomique est simplement déterminée par le rapport du taux de recombinaison radiatif des excitons γ_r et du taux de recombinaison total γ_t qui est la somme des taux radiatifs et nonradiatifs (γ_{nr}) : $\gamma_t = \gamma_r + \gamma_{nr}$. Dans les semi-conducteurs, ce dernier est en général lié à la capture des électrons sur des défauts. Ainsi, dans le régime idéal sans perte non radiative ($\gamma_{nr} \approx 0$), la monocouche semi-conductrice peut agir comme un miroir parfait.

En intégrant la monocouche dans une cavité optique passive formée par le substrat de Si/SiO_2 et les couches de hBN (figure 3a), on peut contrôler davantage le signal réfléchi. La densité de modes optiques au niveau de la monocouche semi-conductrice peut être simplement



3. (a) Représentation schématique des interférences dans l'hétérostructure constituée de la monocouche de MoSe₂ (très proche de la surface) encapsulée dans hBN ; la réflexion principale provient de l'interface Si/SiO₂ (entre les 2 zones grises) ; (b) Intensité de la lumière calculée au niveau de la monocouche de MoSe₂ en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur d de la couche hBN inférieure (les épaisseurs des autres couches sont constantes) ; (c) Réflectivité différentielle des échantillons I et II, dans lesquels la monocouche est située respectivement au ventre ou au noeud du champ électrique (T=4 K).

modifiée en changeant l'épaisseur d de la couche de hBN sous MoSe₂, les épaisseurs des autres couches restant inchangées. La figure 3b présente la carte d'intensité lumineuse calculée à l'emplacement de la monocouche en fonction de la longueur d'onde d'émission et de l'épaisseur d de la couche inférieure de hBN (l'épaisseur de SiO₂ est de 80 nm et la couche hBN supérieure de protection ne fait qu'une dizaine de nm et joue peu ici)^(a).

Les effets d'interférence de type Fabry-Perot et leur dépendance en fonction de d sont clairement visibles sur la figure 3b. On peut fabriquer différentes hétérostructures dans lesquelles l'épaisseur d varie. Avec d = 180 nm (échantillon I), la monocouche de MoSe₂ se trouve au ventre du champ électromagnétique pour la longueur d'onde d'émission excitonique (756 nm) alors que pour d = 273 nm (échantillon II), elle est au noeud du champ. Ainsi dans l'échantillon I, la réflexion est maximale, environ 40 fois plus élevée que dans l'échantillon II (figure 3c) [5]. Grâce à une calibration basée sur un miroir classique en or, on peut montrer qu'une telle structure peut réfléchir jusqu'à 85% de la lumière incidente, lorsque celle-ci est accordée à la résonance des excitons neutres [6]. Ce niveau de réflectivité est sans

précédent pour un matériau d'une épaisseur inférieure au nanomètre. Il est intéressant de noter que deux ans plus tard une réflectivité optique assez comparable (~60%) a été démontrée en physique des atomes froids avec une monocouche atomique de rubidium [7], preuve que ce principe peut être transposé hors du seul domaine des hétérostructures.

Ces caractéristiques de très forte réflexion de la lumière sont liées aux propriétés uniques des excitons dans les monocouches de dichalcogénure de transition. Les excitons 2D ont une énergie de liaison de plusieurs centaines de meV, ce qui conduit à des taux de recombinaison radiatif très élevés [1] : le temps radiatif τ_r ($\tau_r = 1/\gamma_r$) est ainsi de l'ordre de la picoseconde. Ainsi la condition $\gamma_r \gg \gamma_{nr}$ est réalisée, permettant un coefficient de réflexion proche de 100%. Au contraire, dans les structures semiconductrices bidimensionnelles bien connues que sont les puits quantiques de GaAs, l'augmentation de la largeur des raies dues aux recombinaisons non radiatives et l'élargissement inhomogène induit par le désordre sont généralement beaucoup plus grandes que les largeurs de raie radiatives, ce qui empêche une réflexion efficace.

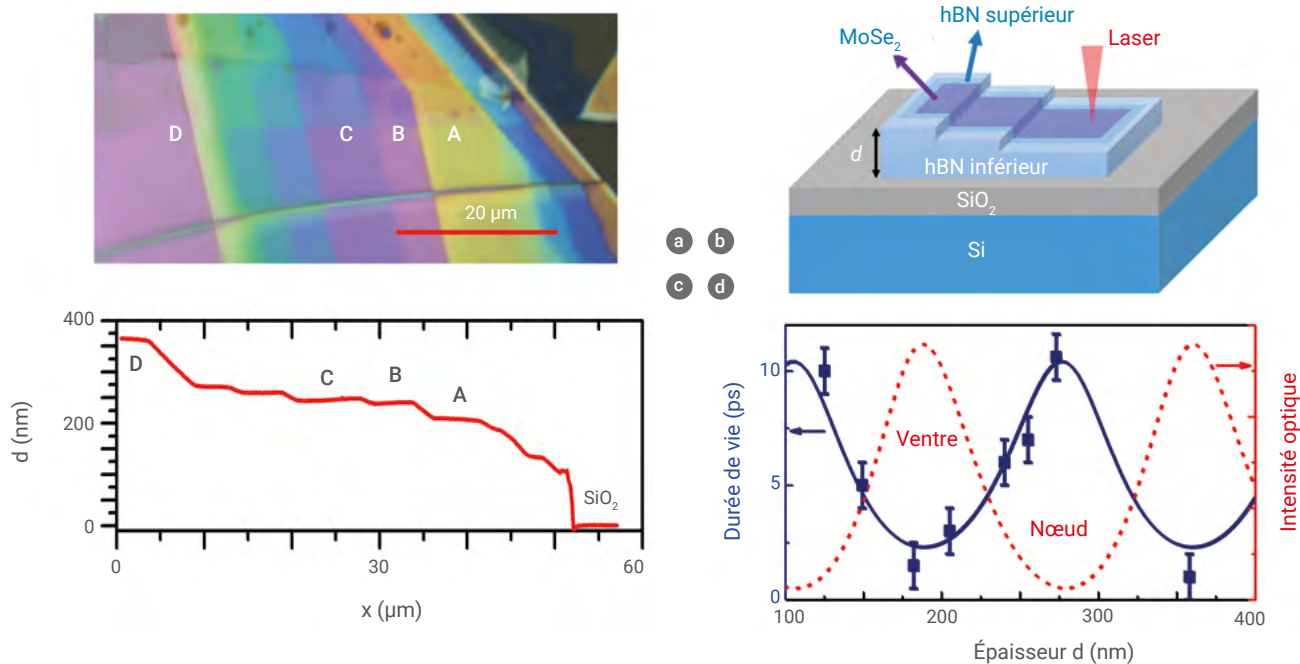
L'autre atout majeur de ce miroir atomique basé sur une monocouche de MoSe₂ réside dans sa commutabilité électrique. L'application d'une tension entre 2 électrodes placées de part et d'autre de la monocouche conduit à un dopage de celle-ci (injection électrique d'électrons ou de trous). La résonance excitonique, et donc la réflectivité peuvent être ainsi modulées électriquement [4]. Cet effet repose sur la conversion des excitons neutres en trions (excitons chargés), dont la résonance est décalée en énergie.

Contrôle du temps de recombinaison radiative des excitons 2D

Les hétérostructures de van der Waals permettent également de pratiquer une ingénierie de l'environnement diélectrique autour d'un semi-conducteur bidimensionnel. On peut ainsi moduler la durée de vie radiative des excitons, par une manipulation fine de la densité d'états optique. Autrement dit, « sculpter les fluctuations du vide » autour d'un exciton pour modifier sa dynamique d'émission lumineuse.

Les expériences sont réalisées à nouveau sur des monocouches de MoSe₂

>>>



4. (a) Image en microscopie optique d'un échantillon schématisé en (b) où la monocouche de MoSe₂ est déposée sur un feuillet hBN présentant différentes terrasses et marches aux épaisseurs d variées. (c) Mesure de l'épaisseur d des différentes terrasses (A, B, C, D) par microscopie à forces atomiques. (d) Effet Purcell : durées de vie des excitons mesurées par photoluminescence résolue en temps pour différentes terrasses ($T = 4$ K). Le trait pointillé correspond à l'intensité optique calculée au niveau de la monocouche et le trait continu au temps de vie radiatif calculé.

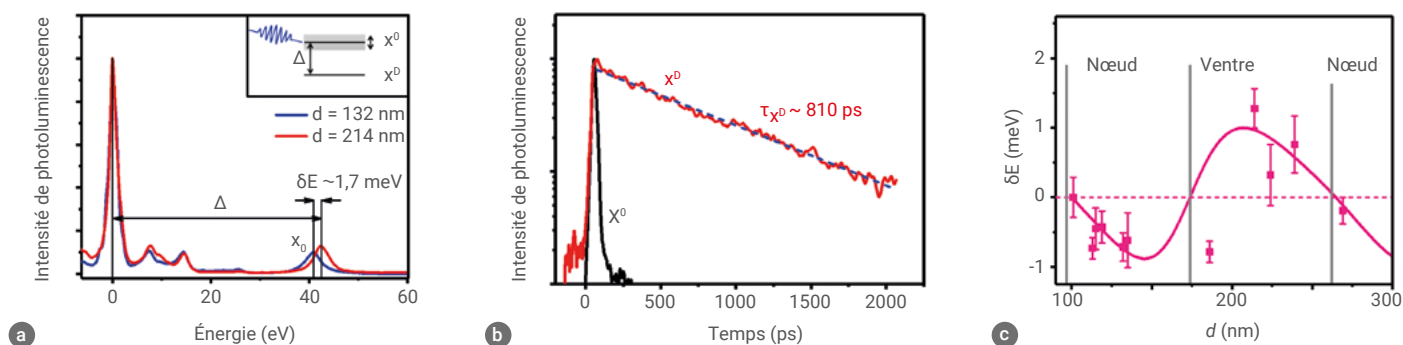
>>>

encapsulées entre des couches de nitrure de bore hexagonal, déposées sur un substrat de SiO₂/Si. Comme nous l'avons vu précédemment, ce sandwich permet de contrôler précisément l'épaisseur des couches de hBN et donc l'environnement électromagnétique immédiat du semi-conducteur. En jouant sur leur épaisseur, on peut modifier la position de la monocouche dans le champ électromagnétique stationnaire formé par les interférences optiques – une situation analogue à celle d'un émetteur placé à un nœud ou à un ventre de champ électrique dans une cavité de Fabry-Perot. De manière concrète, la même monocouche de MoSe₂ est ici déposée sur un feuillet de hBN présentant différentes terrasses et marches aux épaisseurs variées (figure 4b). La figure 4a présente une image au microscope optique d'un tel échantillon éclairé par la lumière blanche d'une lampe halogène. Pour chaque épaisseur de hBN, la couleur observée dans chaque zone de l'échantillon résulte simplement des interférences optiques et concorde parfaitement avec les résultats du calcul basé sur une méthode de matrice de transfert, à partir des épaisseurs de hBN mesurées par microscopie à forces atomiques (figure 4c) et des indices de réfraction bien connus des différentes

couches. Cette configuration conduit à une modulation spectaculaire de la probabilité de recombinaison radiative des excitons, selon l'effet Purcell [8 - 10]. Ce dernier stipule que la durée de vie radiative d'un émetteur peut être allongée ou raccourcie selon la densité locale d'états photoniques. Les mesures de photoluminescence résolue en temps révèlent une variation d'un ordre de grandeur de la durée de vie des excitons selon l'épaisseur de la couche inférieure d'hBN – typiquement de 1 ps lorsque la monocouche est au ventre à près de 10 ps lorsqu'elle est au nœud du champ électromagnétique (figure 4d) [5]. Ces valeurs dépassent largement les modulations de temps radiatif typiquement observées avec des émetteurs ponctuels (atomes, molécules, boîtes quantiques...) à proximité d'un miroir, car, dans ce cas, seule une petite fraction des modes optiques est réfléchi par le miroir sur l'émetteur quantique. En revanche, le caractère délocalisé dans le plan des émetteurs excitoniques 2D (émetteurs non ponctuels) a pour conséquence que leur vecteur d'onde dans le plan est conservé lors de la recombinaison radiative : l'émission est caractérisée alors par un front d'onde planaire parallèle au plan du matériau 2D. Ainsi la lumière réfléchi par l'hétérostructure de van der Waals (qui agit comme

un miroir) interfère avec le même mode excitonique d'où un effet Purcell beaucoup plus fort qu'avec des émetteurs ponctuels.

Notons que le contrôle de la durée de vie des excitons 2D par effet Purcell peut s'observer directement dans le domaine spectral. Dans les échantillons où la durée de vie radiative est plus longue (inhibition du couplage radiatif), la largeur de raie mesurée en photoluminescence continue ou en réflectivité différentielle est significativement réduite (courbe en pointillé sur la figure 3c). Cette observation renforce l'idée que la largeur de raie est largement dominée par l'élargissement radiatif, et donc modulable par l'environnement optique. Cependant, la présence de contributions inhomogènes (désordre local, recombinaisons non-radiatives) reste perceptible. Ces résultats montrent que l'environnement électromagnétique d'une monocouche semi-conductrice peut être utilisé comme un levier pour ajuster sa dynamique radiative. À basse température, la recombinaison excitonique est quasi exclusivement contrôlée par le canal radiatif, sensible à l'effet Purcell. En revanche, au-dessus de 80 K, les mécanismes non-radiatifs prennent le relais, réduisant l'efficacité du contrôle par la cavité. Néanmoins, la perspective de coupler ces



5. (a) Spectres de photoluminescence d'une monocouche de WSe₂ encapsulée dans hBN (T = 5 K) montrant la recombinaison des excitons brillants (X⁰) et des excitons sombres (X^D) séparés de l'énergie Δ ; les deux spectres sont mesurés pour deux épaisseurs de la couche hBN inférieure (d = 132 nm et d = 214 nm) et montrent le décalage de Lamb de l'exciton brillant, l'origine des énergies étant prise à la position de l'exciton sombre X^D ; insert : représentation schématique du domaine de variation de l'énergie de l'exciton brillant lorsque l'épaisseur d varie (zone grisée). (b) Temps de vie des excitons brillants et sombres mesurés par photoluminescence résolue en temps. (c) Mesure du décalage de Lamb excitonique en fonction de l'épaisseur de hBN.

monocouches à d'autres structures photoniques (cristaux photoniques, métamatériaux à permittivité nulle, etc.) ouvre un champ d'investigation prometteur pour la nanophotonique et les dispositifs quantiques.

Décalage de Lamb excitonique

Le décalage de Lamb de la fréquence de transition atomique résulte de l'émission et de la réabsorption de photons virtuels par des atomes isolés. Sa découverte a marqué le début du développement de l'électrodynamique quantique et a conduit à la constatation initialement surprenante que « le vide n'est pas vide ». Dans l'atome d'hydrogène, le décalage de Lamb se manifeste par une légère différence d'énergie entre deux niveaux en principe dégénérés, due aux fluctuations quantiques du vide électromagnétique [11]. Le décalage de Lamb dans le domaine optique n'a été rapporté que dans quelques expériences avec des atomes ou des ions froids. Dans les systèmes plus complexes, les forts effets de déphasage et l'inhomogénéité des systèmes ont rendu ces effets extrêmement difficiles à observer expérimentalement. Dans les solides, le décalage de Lamb n'a été observé que dans les noyaux excités par des rayons X ou dans les circuits micro-ondes supraconducteurs. Les monocouches semi-conductrices de TMD sont de très bons candidats pour observer cette renormalisation de l'énergie du fait de la très forte interaction lumière-matière. On peut montrer que le décalage de Lamb est

proportionnel à la force d'oscillateur de la transition : plus le temps de vie radiatif est court, plus la variation d'énergie est importante du fait de l'émission et de l'absorption de photons virtuels déclenchées par les fluctuations du vide. Avec leur énergie de liaison géante, les excitons dans les monocouches de TMD ont une durée de vie radiative typique ultracourte, de l'ordre de 1 ps [1], comme le montre la photoluminescence résolue en temps sur la figure 5b. Néanmoins les largeurs de raie excitonique étant de l'ordre du meV, la mesure d'un petit décalage de Lamb reste un défi. Pour mettre en évidence cet effet, l'idée est de comparer l'énergie de la transition excitonique principale à celle d'une référence. On va exploiter ici la structure fine de l'exciton. En effet, les excitons dont nous avons présenté jusqu'ici les propriétés sont des excitons dits brillants (X⁰) qui sont constitués d'un électron et d'un trou de *spin* parallèle. Ils se couplent donc fortement à la lumière dans un processus à un photon (absorption ou émission). Si l'électron et le trou ont des *spins* opposés, on obtient un exciton dit sombre, qui en première approximation ne peut pas se coupler à la lumière : on parle d'exciton noir ou sombre (X^D). Cet exciton a en général, dans les semi-conducteurs, une énergie légèrement inférieure à celle de l'exciton brillant [12]. Dans les monocouches de TMD, il se trouve que ces excitons ne sont pas totalement sombres et peuvent se coupler légèrement à la lumière du fait d'effets de mélange de *spin* lié à une forte interaction *spin-orbite* [13]. Sur les spectres de photoluminescence

de la figure 5a obtenue sur une monocouche de WSe₂, on observe ainsi une raie liée à l'exciton brillant X⁰, et, située environ Δ ~ 40 meV à plus basse énergie, une autre raie liée à la recombinaison de l'exciton sombre X^D. L'intensité relative de ces raies est très trompeuse : la raie sombre est plus intense que la raie brillante : ceci est simplement dû au fait qu'elle est à plus basse énergie et que le temps de vie des excitons sombres est beaucoup plus long que celui des excitons brillants. Ainsi, une population relativement importante d'excitons sombres peut se construire. On observe bien sur l'expérience de photoluminescence résolue en temps de la figure 5b que le temps de vie de l'exciton sombre X^D (~800 ps) est typiquement trois ordres de grandeur plus long que celui de l'exciton brillant, ce qui montre bien son plus faible couplage à la lumière. Nous allons donc utiliser cet exciton sombre comme référence d'énergie car, sa force d'oscillateur étant très faible, son décalage de Lamb sera négligeable par rapport à celui de l'exciton brillant.

Nous avons donc mesuré la variation de la séparation d'énergie entre excitons brillants et sombres dans un échantillon de monocouche de WSe₂ dans lequel la densité de mode optique au niveau de la monocouche peut être ajustée. Le contrôle de la distribution du champ électromagnétique du vide au niveau du plan de la monocouche est obtenu simplement en modifiant l'épaisseur d de la couche hBN inférieure, comme nous l'avons montré précédemment pour la mise en évidence de l'effet Purcell sur les

>>>

>>>

monocouches de MoSe₂ (figure 4). En schématisant, cela équivaut à une variation de la distance entre la couche semi-conductrice 2D et un miroir dont la réflectivité effective est donnée par l'empilement des différentes couches.

La figure 5a présente l'exemple des spectres de photoluminescence pour $d = 132$ nm et $d = 214$ nm (l'origine de l'énergie a été choisie à l'énergie de l'exciton sombre X^D). On observe très clairement une variation de l'écart en énergie d'environ $\delta E \approx 1,7$ meV du fait du décalage de Lamb significatif des excitons brillants [14]. Comme attendu, ce décalage est plus élevé par plusieurs ordres de grandeur que celui mesuré dans les systèmes atomiques, une conséquence de la très grande force d'oscillateur des transitions excitoniques dans ces matériaux 2D. La variation δE de la séparation entre excitons brillants et sombres en fonction de d est présentée sur

la figure 5c. La séparation entre X^0 et X^D est ici $\Delta + \delta E$, en choisissant $\delta E = 0$ pour $d = 100$ nm, c'est-à-dire lorsque la monocouche de WSe₂ est au nœud du champ électrique. On observe bien sur la figure 5c une modulation significative de δE , qui oscille en fonction de l'amplitude du champ électromagnétique. Grâce à un modèle basé sur une approche d'électrodynamique quantique et du formalisme de matrice de transfert, on peut calculer le décalage de Lamb en fonction de d : la courbe continue sur la figure 5c est le résultat de ce calcul avec comme seul paramètre ajustable le temps de vie radiatif de l'exciton dans le vide (le même modèle rend bien compte de la variation de la durée de vie par effet Purcell : voir le trait continu sur la figure 4d). Ces résultats démontrent que la différence d'énergie entre les excitons brillants et sombres n'est pas seulement contrôlée par l'interaction coulombienne électron-trou et

les paramètres de la structure de bande du semi-conducteur (comme on le pensait jusqu'ici), mais que le couplage au champ électromagnétique doit également être pris en compte.

Vers une ingénierie quantique des matériaux 2D

L'ensemble de ces expériences montre que pour les hétérostructures de van der Waals, le vide n'est plus un simple décor. Il devient un acteur clé, modelé par l'architecture de l'environnement, capable par exemple de ralentir ou d'accélérer l'émission d'un photon. Ces résultats illustrent la richesse des phénomènes optoélectroniques à l'échelle atomique et placent les matériaux 2D au cœur des recherches sur les interactions lumière-matière contrôlées. L'ingénierie du couplage aux photons *via* l'environnement devient un outil de contrôle des propriétés fondamentales : réflectivité, énergies et forces d'oscillateurs des transitions.

Ces avancées s'inscrivent dans un cadre plus large d'optique quantique dans les matériaux bidimensionnels. À moyen terme, elles pourraient conduire à :

- des émetteurs de photon unique contrôlables *via* une cavité (intégration dans des circuits photoniques) ;
- des mémoires optiques basées sur des états sombres ;
- une ingénierie « atomique » de bandes *via* un environnement électromagnétique contrôlé ;
- un contrôle du temps de relaxation de *spin* des excitons ;
- des plateformes hybrides de simulations quantiques.

On peut ainsi envisager une convergence entre les technologies des semi-conducteurs ultraminces et l'optique quantique, dans un paradigme de nanophotonique quantique intégrée. ■

Nous remercions tous les doctorants, postdoctorants, et chercheurs qui ont contribué à ces travaux : B. Han, L. Ren, H-H Fang, E. Courtade, M. Glazov, M. Semina, D. Lagarde, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. Lombez, B. Urbaszek et P. Renucci.

(a) Dans ce régime de couplage faible, le temps d'échappement des photons spontanés hors de la structure est bien plus court que la durée de vie radiative, et la réabsorption est donc négligeable. Ceci contraste avec le régime de couplage fort obtenu avec des miroirs beaucoup plus réfléchissants, produisant des excitons polaritons de microcavité (voir *Reflets de la Physique* 49 (2016) 4).



- 1• G. Wang *et al.*, "Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides", *Rev. Mod. Phys.* **90** (2018) 2.
- 2• A.K. Geim and I.V. Grigorieva, "Van der Waals heterostructures", *Nature* **499** (2013) 419.
- 3• F. Cadiz *et al.*, "Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS₂-Based van der Waals Heterostructures", *Phys. Rev. X* **7** (2017) 2.
- 4• P. Back *et al.*, "Realization of an Electrically Tunable Narrow-Bandwidth Atomically Thin Mirror Using Monolayer MoSe₂", *Phys. Rev. Lett.* **120** (2018) 037401.
- 5• H.H. Fang *et al.*, "Control of the Exciton Radiative Lifetime in van der Waals Heterostructures", *Phys. Rev. Lett.* **123** (2019) 067401.
- 6• G. Scuri *et al.*, "Large Excitonic Reflectivity of Monolayer MoSe₂ Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride", *Phys. Rev. Lett.* **12** (2018) 037402.
- 7• J. Rui *et al.*, "A subradiant optical mirror formed by a single structured atomic layer", *Nature* **583** (2020) 369.
- 8• E.M. Purcell, *Phys. Rev.* **69** (1946) 674.
- 9• W. Jhe *et al.*, "Suppression of spontaneous decay at optical frequencies: Test of vacuum-field anisotropy in confined space", *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 666.
- 10• J.M. Gérard *et al.*, "Enhanced Spontaneous Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity", *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1110.
- 11• W.E. Lamb and R.C. Retherford, "Fine Structure of the Hydrogen Atom by a Microwave Method", *Phys. Rev.* **72** (1947) 241.
- 12• M. Combescot, R. Combescot, and F. Dubin, "Bose-Einstein condensation and indirect excitons: a review", *Rep. Prog. Phys.* **80** (2017) 066501.
- 13• G. Wang *et al.*, "In-Plane Propagation of Light in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers: Optical Selection Rules", *Phys. Rev. Lett.* **119** (2017) 4.
- 14• L. Ren *et al.*, "Control of the Bright-Dark Exciton Splitting Using the Lamb Shift in a Two-Dimensional Semiconductor", *Phys. Rev. Lett.* **131** (2023) 116901.