



université PARIS-SACLAY

« PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET STRUCTURALES DU NITRURE DE BORE EN HYBRIDATION SP^2 : DES CRISTAUX MASSIFS AUX FEUILLETS ATOMIQUES » PAR M. LÉONARD SCHUE

Discipline : physique / Laboratoire de recherche Groupe d'étude de la matière condensée

Résumé :

Le nitrure de bore hexagonal (hBN) est un semi-conducteur à grand gap (>6 eV) appartenant à la nouvelle famille des cristaux 2D. Ses propriétés isolantes et sa structure cristalline font de lui un matériau stratégique dans la réalisation d'hétérostructures 2D à base de graphène. L'objectif de cette thèse a été d'étudier les propriétés optiques et structurales des feuillets de hBN. Après une description des méthodes expérimentales, les propriétés du matériau massif - loin des interfaces - sont étudiées sur le cristal de référence synthétisé par croissance haute-pression haute-température au Japon. L'étude en microscopie électronique à transmission a permis d'identifier l'empilement AA', caractéristique du hBN. Les 3 principales régions d'émission de luminescence du hBN sont identifiées et analysées dans le détail : excitons libres, excitons piégés et défauts profonds. L'efficacité radiative excitonique a été analysée sur des cristaux issus de

différentes voies de synthèse mettant en évidence des qualités dispersées. L'origine des processus de luminescence est discutée en regard des différentes interprétations actuelles, théoriques et expérimentales. Le cœur de la thèse porte sur les propriétés des cristaux 2D de faibles épaisseurs obtenus par clivage mécanique, ceci jusqu'à la monocouche atomique. Les expériences réalisées en spectroscopie Raman basse fréquence, en spectroscopie de pertes d'énergie et en cathodoluminescence ont mis en évidence une série d'effets de basse dimensionnalité sur les propriétés vibrationnelles, diélectriques et excitoniques du hBN. L'étude des défauts introduits lors de l'étape d'exfoliation et leur impact sur les émissions de luminescence ont permis d'isoler les propriétés intrinsèques des cristaux 2D de hBN. Les premiers résultats obtenus sur des feuillets suspendus dans le vide sont présentés et les effets de déformation élastique et plastique sur la luminescence de hBN discutés. La dernière partie de cette thèse porte sur des cristaux de nitrure de bore rhomboédrique (rBN) où les feuillets atomiques forment un empilement ABC. Ces cristaux ont permis d'aborder l'effet de l'empilement des plans atomiques sur la luminescence du BN en hybridation sp^2 .

Abstract:

Hexagonal boron nitride (hBN) is a wide bandgap semi-conductor (>6 eV) which belongs to the 2D crystals family. Its structure and insulating properties make him as a strategic component towards the conception of graphene-based 2D heterostructures. This thesis focuses on the structural and optical properties of hBN layers. After a brief description of experimental methods, bulk material properties have been investigated on the reference HPHT-grown crystal fabricated in Japan. The characteristic stacking AA' sequence of the hexagonal BN phase has been identified by transmission electron microscopy. Characteristics features of the 3 main luminescence regions have been identified and analyzed into details: free excitons, bound excitons and deep defects. The radiative efficiency of excitons recombinations in hBN has been studied on crystals obtained through various synthesis routes. The origin of hBN luminescence processes is discussed on the basis of current theoretical and experimental interpretations. The main part of the thesis is dedicated to the study of nanometer-thick hBN crystals obtained by mechanical cleavage, down to the monolayer. Experiments carried out by low-frequency Raman spectroscopy, energy loss spectroscopy and cathodoluminescence demonstrated a series of low-dimensionality effects on the vibrational, dielectric and excitonic properties of hBN. Defects introduced during the exfoliation step have been studied, their impact on luminescence emissions allowed us to isolate the intrinsic properties of 2D hBN flakes. Preliminary results obtained on hBN layers suspended in vacuum are presented and the effects of elastic and plastic deformation on BN luminescence are discussed. The last part of the work focuses on rhombohedral boron nitride (rBN) crystals where the BN

stacking sequence follows the ABC type. Studying these crystals made possible the investigation of the influence of the stacking sequence on sp^2 BN luminescence.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

M. Xavier MARIE, Professeur, Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (LPCNO) - INSA/CNRS - Rapporteur

M. Thomas GREBER, Professeur, Institut de Physique - Université de Zurich - Rapporteur

Mme Annick LOISEAU, Directeur de recherche, Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM) - CNRS/Onera - Directeur de these

M. Julien BARJON, Maître de conférences, Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC) - CNRS/UVSQ - CoDirecteur de these

M. Jean-Pierre HERMIER, Professeur, Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC) - CNRS/UVSQ - Examineur

M. Stéphane BERCIAUD, Maître de conférences, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) - CNRS/Université de Strasbourg - Examineur

Contact : DSR - Service FED : theses@uvsq.fr