



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore

Périne Jaffrennou

► **To cite this version:**

Périne Jaffrennou. Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore. Matière Condensée [cond-mat]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2008. Français. NNT: . tel-00344654

**HAL Id: tel-00344654**

**<https://theses.hal.science/tel-00344654>**

Submitted on 5 Dec 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT  
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

**Présentée par**

**Mademoiselle Périne JAFFRENNOU**

**pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

**Domaine :  
SCIENCES PHYSIQUES**

**Sujet de la thèse :**

**Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et  
des nanotubes de nitrure de bore**

**Thèse présentée et soutenue à Cachan le 16 Octobre 2008 devant le jury  
composé de :**

Brice Arnaud	Maître de conférences HDR-Rennes	Rapporteur
Brigitte Attal-Trétout	Directrice de recherche-Onera	Invitée
Emmanuelle Deleporte	Professeure-ENS Cachan	Directrice de thèse
François Ducastelle	Directeur de recherche-Onera	Encadrant
Annick Loiseau	Directrice de recherche-Onera	Encadrante
Henri Mariette	Directeur de recherche-CNRS	Rapporteur
Stéphanie Reich	Professeure-Berlin	Examinatrice
Philippe Roussignol	Directeur de recherche-CNRS	Président

---

# Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail au cours des trois dernières années, à Châtillon, Palaiseau, Meudon, Cachan ou ailleurs.

Cette thèse a été réalisée majoritairement dans deux laboratoires de l'Onera, le Laboratoire d'Etude des Microstructures de la branche Matériaux et l'unité Source Laser et Métrologie du Département de Mesures Physiques de la branche Physique. Je remercie donc leurs directeurs de m'y avoir accueillie, Alphonse Finel, Denis Gratias et Michel Lefebvre.

En premier lieu je souhaite remercier Henri Mariette et Brice Arnaud d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie également Stephanie Reich et Philippe Roussignol pour leur participation au jury.

Mes plus grands remerciements vont aux deux personnes qui m'ont le plus activement encadrée, Brigitte Attal-Trétout et François Ducastelle. Je tiens à les remercier sincèrement pour leurs contributions à ce travail et pour tout ce qu'ils m'ont appris. Brigitte a toujours su trouver du temps libre, malgré son emploi du temps de plus en plus chargé, pour participer aux manips de photoluminescence et pour réfléchir aux améliorations à apporter. Merci d'avoir suivi et participé avec autant d'enthousiasme à ce travail. François a quant à lui suivi cette thèse d'un point de vue plus théorique. Merci beaucoup pour les nombreuses discussions que nous avons eues autour d'un article et pour m'avoir permis d'apprendre autant de choses. Je suis admirative de son immense connaissance scientifique et de ses grandes qualités humaines. J'ai grâce à lui eu la chance de travailler au quotidien dans un climat de confiance, si précieux dans le cadre d'un travail de thèse.

Je remercie également Annick Loiseau et Emmanuelle Deleporte pour avoir suivi ce travail avec intérêt. J'exprime toute ma gratitude à Annick pour m'avoir permis de mener à bien ce projet et pour m'avoir toujours accordé sa confiance. Elle m'a fait découvrir les nanotubes et j'ai grâce à elle pu apprendre de nombreuses choses à ce sujet et rencontrer des gens merveilleux.

Du côté de Meudon, je souhaite bien sûr remercier mon acolyte de cathodoluminescence, Julien Barjon. J'ai beaucoup apprécié travailler en sa compagnie et je garde d'excellents souvenirs de nos séances de cathodoluminescence. Merci d'avoir toujours trouvé le temps pour discuter et manipuler, malgré les enseignements et les autres activités de recherche. Son dynamisme et sa bonne humeur ont rendu ce travail particulièrement agréable.

Du côté de Cachan, je remercie sincèrement Jean-Sébastien Lauret pour avoir suivi et participé à ce travail tout au long de la thèse. Je tiens à le remercier en particulier pour m'avoir rassurée sur mon orientation professionnelle et pour m'avoir toujours donné des conseils lorsque j'en avais besoin.

---

Du côté de Villeteuse, je souhaite remercier Luc Museur et Andreï Kanaev qui ont fait les mesures de PLE sur les nanotubes. Merci pour l'interaction que nous avons eue au cours de cette thèse, pour nous avoir toujours communiqué leurs résultats et surtout pour avoir pris du temps sur leurs expériences en synchrotron pour faire les mesures sur les nanotubes.

Du côté de Palaiseau, je souhaite remercier chaleureusement tous les permanents de l'unité SLM pour la bonne ambiance et l'entraide qui y règne. Je remercie en particulier Nelly Dorval avec qui j'ai eu le plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Sa rigueur et sa grande connaissance en spectroscopie ont été des éléments importants pour la réussite des expériences de PL. Je remercie aussi bien évidemment Thomas Schmid : dès son arrivée, il a insufflé une nouvelle dynamique à ce projet grâce à son savoir-faire si précieux et à son éternelle bonne humeur. Quel plaisir ce fut de travailler avec lui !

Je souhaite également remercier Jean Bonnet et Denis Packan pour m'avoir permis d'utiliser leur caméra CCD avant qu'on ne s'équipe. Merci à Jean pour s'être toujours déplacé lorsque j'avais un problème technique et pour ses conseils si pertinents. Je souhaite également remercier Emmanuel Rosencher, pour tout l'intérêt qu'il a porté à cette thèse dès son commencement et plus généralement pour le soutien qu'il m'a apporté.

Du côté de Châtillon, je remercie tous les membres de l'équipe nanotubes qui, par leurs personnalités et leurs compétences, apportent de grandes richesses : Aude (merci pour l'interaction que nous avons eue pendant 2 ans pour faire avancer le projet BN), Cyrielle, Hong, Marie-Faith, Raul, Romain, Shaima et Sylvain (merci pour l'aide précieuse pour les manips de PL). Je souhaite également remercier Xavier Jourdan et Bernard Willot (collègue secouriste !) pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée pour les nombreuses commandes que j'ai dû passer, parfois très rapidement. Je remercie enfin les permanents du LEM grâce à qui j'ai finalement pu vivre une expérience humaine très enrichissante.

Je remercie bien sûr également mes autres compagnons de route, mes collègues thésards et post-docs de l'Onera avec qui nous avons toujours partagé de bons moments : Babakar, Bjorn, Céline, Christophe, Damien, Dominique, Fabien, Guillaume, Jean-Baptiste, Jérémie, Michèle, Nadi, Nadim, Noël, Olivier, Roland, Sara, Simone et Umut.

Pour finir, je souhaite remercier du fond du coeur mes parents et mes soeurs pour m'avoir permis d'arriver jusque là.

# Table des matières

Introduction

viii

<b>1 Généralités sur le nitrure de bore : les matériaux et leurs propriétés optiques.</b>	<b>1</b>
1.1 Le nitrure de bore hexagonal : hBN . . . . .	1
1.1.1 Les différentes formes allotropiques du BN . . . . .	1
1.1.2 Méthodes de synthèse . . . . .	3
1.1.3 Propriétés générales . . . . .	5
1.2 Les nanotubes de BN . . . . .	6
1.2.1 Structure d'un nanotube . . . . .	6
1.2.2 Les nanotubes de BN et autres structures similaires . . . . .	7
1.2.3 Méthodes de synthèse . . . . .	9
1.2.3.1 Synthèses haute température . . . . .	9
1.2.3.2 Synthèses moyenne ou basse température . . . . .	12
1.2.4 Propriétés générales . . . . .	15
1.3 Généralités sur les propriétés optiques des semiconducteurs à grand gap . .	16
1.3.1 Principes fondamentaux des spectroscopies optiques . . . . .	16
1.3.2 Les transitions optiques dans un semiconducteur . . . . .	18
1.3.3 Les excitons . . . . .	19
1.3.3.1 Les excitons de Wannier . . . . .	21
1.3.3.2 Les excitons de Frenkel . . . . .	21
1.3.3.3 Les excitons autopiégés . . . . .	22
1.3.3.4 Exemples . . . . .	23
1.4 Les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN . . . . .	24
1.4.1 Contexte . . . . .	24
1.4.2 La théorie : calculs de la structure électronique et des effets excitoniques . . . . .	25
1.4.2.1 hBN . . . . .	26
1.4.2.2 Les nanotubes de BN . . . . .	30
1.4.3 Mesures expérimentales . . . . .	30
1.4.3.1 hBN . . . . .	31
1.4.3.2 Les nanotubes de BN . . . . .	35
1.5 Conclusion . . . . .	36

<b>2</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>39</b>
2.1	La microscopie électronique . . . . .	39
2.1.1	La microscopie électronique en transmission (MET) . . . . .	39
2.1.1.1	Principe du MET . . . . .	40
2.1.1.2	Imagerie MET : la haute résolution (HRMET) . . . . .	42
2.1.1.3	La diffraction électronique . . . . .	43
2.1.2	La microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	45
2.2	Les méthodes spectroscopiques . . . . .	47
2.2.1	L'absorption optique . . . . .	47
2.2.2	La cathodoluminescence . . . . .	47
2.2.2.1	La procédure expérimentale . . . . .	50
2.2.2.2	Les développements techniques . . . . .	51
2.2.2.3	Les difficultés rencontrées et les développements futurs . . . . .	51
2.2.3	La photoluminescence (PL) . . . . .	56
2.2.3.1	Montage de PL à 193 nm et à 248 nm . . . . .	59
2.2.4	L'excitation de photoluminescence (PLE) . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal (hBN)</b>	<b>65</b>
3.1	Caractérisation des échantillons de hBN . . . . .	65
3.1.1	Les différentes sources de hBN . . . . .	66
3.1.2	Analyses structurales . . . . .	66
3.2	Introduction sur les propriétés optiques du hBN . . . . .	69
3.2.1	Comparaison absorption-émission . . . . .	69
3.2.2	Spectres et images de CL de microcristaux individuels de hBN . . . . .	71
3.3	La bande d'impuretés/défauts . . . . .	73
3.3.1	Les spectres d'absorption . . . . .	73
3.3.2	Les spectres de luminescence . . . . .	74
3.3.2.1	Images de CL . . . . .	75
3.3.2.2	Spectres de PL à différentes longueur d'onde d'excitation . . . . .	75
3.3.2.3	Analyse du couplage électron-phonon . . . . .	78
3.3.3	Mise en évidence de la nature de l'émission à 4 eV . . . . .	86
3.3.3.1	La saturation à forte densité d'excitation . . . . .	86
3.3.3.2	Evolution en fonction de la température . . . . .	88
3.4	La bande excitonique . . . . .	89
3.4.1	Analyses en CL et en MET de microcristaux individuels . . . . .	89
3.4.1.1	Analyses en champ clair et champ sombre . . . . .	92
3.4.1.2	Corrélation entre la structure cristalline et les émissions lumineuses . . . . .	93
3.4.2	Mise en évidence de la nature excitonique . . . . .	95
3.4.2.1	Spectres de PL à différentes températures . . . . .	95
3.4.2.2	La transition donneur-accepteur : q-DAP . . . . .	97
3.4.2.3	Spectres de luminescence en fonction de la densité d'excitation . . . . .	100
3.4.2.4	Spectres de PL à différentes longueurs d'onde d'excitation . . . . .	104
3.4.3	Analyse temporelle de la bande excitonique . . . . .	106
3.4.3.1	Mesures de CL résolue en temps . . . . .	106

## TABLE DES MATIÈRES

---

3.4.3.2	Mesures de PL résolue en temps réalisées par l'équipe de Watanabe . . . . .	107
3.5	Discussion . . . . .	109
3.5.1	Bilan sur les résultats expérimentaux de cette thèse . . . . .	110
3.5.2	Discussion autour des mesures rapportées dans la littérature . . . . .	111
3.5.2.1	Analyse des spectres de luminescence du BN pyrolytique . . . . .	111
3.5.2.2	Analyse des excitons dans le hBN : PLE et photoconductivité . . . . .	112
3.5.2.3	Comparaison des spectres d'excitation . . . . .	116
3.5.2.4	Les spectres d'absorption calculés . . . . .	120
3.6	Conclusion . . . . .	122
<b>4</b>	<b>Etude des propriétés optiques des nanotubes de BN multifeuillets</b>	<b>123</b>
4.1	Les différents échantillons de nanotubes de BN . . . . .	123
4.1.1	Les nanotubes multifeuillets de D. Golberg - NIMS, Tsukuba, Japon . . . . .	123
4.1.2	Les nanotubes de type bambou de Y. Chen - ANU, Australie . . . . .	128
4.1.3	Les nanotubes multifeuillets du LMI, Lyon . . . . .	130
4.2	Les propriétés optiques des nanotubes de BN fournis par D. Golberg . . . . .	130
4.2.1	Les spectres d'absorption optique . . . . .	131
4.2.2	Les propriétés de luminescence . . . . .	131
4.2.2.1	Spectroscopie et imagerie de CL sur des nanotubes de BN multifeuillets individuels . . . . .	132
4.2.2.2	PL excitée à 193 nm . . . . .	139
4.2.2.3	PLE . . . . .	142
4.2.2.4	Discussion . . . . .	143
4.2.3	Photoconductivité . . . . .	145
4.3	Discussion générale . . . . .	147
4.3.1	Images et spectres de CL des nanotubes de BN de type bambou . . . . .	147
4.3.2	Luminescence des nanotubes de BN multifeuillets du LMI, Lyon . . . . .	150
4.3.3	Le couplage électron-phonon dans les nanotubes de BN . . . . .	153
4.4	Conclusion . . . . .	155
<b>5</b>	<b>Etude des propriétés optiques des nanotubes de BN monofeuillet</b>	<b>157</b>
5.1	Les échantillons de nanotubes de BN monofeuillet . . . . .	157
5.1.1	Synthèse : la vaporisation laser . . . . .	157
5.1.2	Purification . . . . .	159
5.2	Les spectres d'absorption optique . . . . .	161
5.3	Les propriétés de luminescence . . . . .	162
5.3.1	La cathodoluminescence . . . . .	162
5.3.1.1	Images de CL . . . . .	162
5.3.1.2	Spectres de CL . . . . .	162
5.3.1.3	Augmentation du courant de CL . . . . .	163
5.3.1.4	Luminescence des coques de BN . . . . .	165
5.3.2	La photoluminescence . . . . .	166
5.4	Conclusion . . . . .	169

## TABLE DES MATIÈRES

---

Conclusion	174
Annexe 1 : Montages de PL à 213, 266 et 210 nm	179
Annexe 2 : Adaptation à la microphotoluminescence	182
Annexe 3 : Mesures de photoconductivité	185
Annexe 4 : Polarons et couplage de Fröhlich	187
Annexe 5 : Luminescence de fibres de BN	189
Liste des publications	190
Bibliographie	190

# Introduction

Depuis les années 90, de nombreuses études ont montré l'intérêt des semiconducteurs à grand gap, et notamment des composés III-V, pour des applications optoélectroniques. La connaissance et la compréhension de leurs propriétés optiques sont donc nécessaires dans ce contexte. En parallèle, des matériaux de dimensionalité réduite sont apparus, comme les nanofils, les boîtes quantiques ou les nanotubes. Les propriétés optiques de ces nanostructures semiconductrices peuvent être fortement influencées par le confinement quantique.

Les propriétés optiques et structurales de semiconducteurs classiques comme GaN ou ZnO sont désormais bien connues, après plus de trente années d'études. L'Onera étant pionnière dans l'élaboration des nanotubes de nitrure de bore monofeuillets, nous nous sommes naturellement intéressés à ces composés. Le nitrure de bore hexagonal (hBN) et les nanotubes de nitrure de bore (BN) sont encore peu étudiés, le premier étant difficile à maîtriser au niveau de sa synthèse, et les seconds étant très récents. Au niveau théorique, des calculs récents publiés au début de cette thèse montrent qu'ils sont tous deux des semiconducteurs à grand gap ( $\sim 6$  eV) avec des effets excitoniques considérables [1, 2, 3, 4, 5].

Concernant le matériau massif, hBN, la première étude expérimentale montrant l'émission UV de hBN a été présentée par Taylor *et al.* en 1994 [6]. Les auteurs observent la luminescence de films de hBN constituée d'une émission structurée autour de 4 eV et de deux émissions UV à 5.31 (233.5 nm) et 5.50 eV (225.5 nm). Aucune interprétation quant à l'origine physique de ces bandes n'est apportée à l'époque. Par la suite, des efforts ont été fournis sur les méthodes de synthèse et les moyens de contrôler la croissance de monocristaux de hBN. En 2004, Watanabe *et al.* synthétisent pour la première fois un monocristal de hBN de taille millimétrique et observent sa forte émission à 5.77 eV (215 nm) [7]. Lors de ces mesures de cathodoluminescence, ils mettent en évidence un effet laser à cette énergie et montrent que le rendement de luminescence de hBN est largement supérieur à celui de son homologue cubique. L'interprétation proposée pour cette émission et les signaux d'absorption observés est l'existence d'excitons de type Wannier. Ces observations ont servi de base pour les calculs théoriques qui ont montré par la suite la présence d'effets excitoniques importants et ont conclu en fait à la présence d'excitons très localisés, de type Frenkel [1, 2, 3].

Ces deux études expérimentales ont montré la forte émission UV de hBN et confirment donc l'intérêt d'étudier plus en détail ses propriétés optiques mais également celles du matériau dérivé de plus basse dimensionalité, les nanotubes de BN.

Très peu d'études existent à ce jour sur les propriétés d'absorption ou d'émission des

nanotubes de BN, probablement du fait de la rareté des échantillons. L'équipe de Dmitri Golberg au Japon, très active dans l'élaboration des nanotubes de BN, a observé en 2005 la cathodoluminescence d'un dépôt macroscopique de nanotubes de BN multifeuillets synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les auteurs observent un signal lumineux autour de 350 nm qu'ils attribuent de manière que l'on sait maintenant erronée aux transitions interbandes des nanotubes [8]. Quasi-simultanément, l'équipe d'Alex Zettl aux Etats-Unis observe une bande de photoluminescence à 375 nm sur des nanotubes de BN multifeuillets synthétisés par une méthode de substitution [9]. De la même manière, les auteurs interprètent cette émission comme des transitions interbandes. Les calculs théoriques publiés à l'époque indiquaient que les nanotubes de BN monofeuillet étaient tous semiconducteurs à grand gap (entre 4 et 8 eV). C'est en 2006 que, comme pour hBN, les premiers calculs sur les effets excitoniques dans les nanotubes de BN monofeuillet ont montré la force de ces effets dans ces nanostructures [4, 5]. Au début de cette thèse, aucune mesure expérimentale n'avait encore apporté d'éléments concrets et précis sur les effets excitoniques dans les nanotubes de BN, quels qu'ils soient.

Notre étude a donc consisté à étudier les propriétés optiques de hBN et des nanotubes de BN en observant par différentes méthodes spectroscopiques leur luminescence et leur absorption.

La démarche a consisté tout d'abord à développer les méthodes expérimentales de spectroscopie de luminescence permettant d'exciter des transitions optiques à des énergies supérieures à 5 eV (<250 nm) sur des objets individuels et de taille nanométrique. L'objectif premier de cette thèse était de mettre en évidence expérimentalement les propriétés optiques des nanotubes de BN monofeuillet en tant que matériau 1D de référence, et plus précisément de sonder les effets excitoniques et le confinement quantique dans ces structures tubulaires. La complexité des échantillons et les contraintes techniques des moyens de détection ayant limité ce travail, nous avons en parallèle étudié de la même manière d'abord le matériau massif, hBN, puis des nanotubes de structure et de taille intermédiaires entre celle du hBN et celle des nanotubes de BN monofeuillet, à savoir les nanotubes de BN multifeuillets.

Le *Chapitre 1* présente l'état de l'art sur ce sujet. La première partie est consacrée à la présentation des matériaux et leurs moyens de synthèse. Après un rappel sur les phénomènes physiques à l'origine d'émission lumineuse ou d'absorption dans les semiconducteurs, nous présentons les études expérimentales et théoriques publiées avant et au cours de cette thèse sur les propriétés optiques du hBN puis des nanotubes de BN.

Le *Chapitre 2* décrit d'abord les méthodes de microscopie électronique utilisées pour observer ces matériaux et les caractériser structuralement. Ensuite sont présentées les méthodes de spectroscopie de luminescence développées au cours de cette thèse.

Les résultats obtenus sur le matériau massif, hBN, sont présentés dans le *Chapitre 3*. Après un bref rappel des mesures optiques existantes sur hBN avant le début de cette thèse, nous présentons l'analyse des ses deux bandes d'émission/absorption : la bande d'impuretés ou de défauts puis la bande excitonique. Finalement, en nous référant à nos interprétations, nous analysons les résultats récents publiés dans la littérature sur les propriétés optiques du hBN.

---

Le *Chapitre 4* présente les résultats expérimentaux obtenus concernant les propriétés optiques des nanotubes de BN multifeuillets.

Dans le *Chapitre 5* enfin nous discutons les résultats obtenus sur les nanotubes de BN monofeuillet.



# Chapitre 1

## Généralités sur le nitrure de bore : les matériaux et leurs propriétés optiques.

### 1.1 Le nitrure de bore hexagonal : hBN

#### 1.1.1 Les différentes formes allotropiques du BN

Le nitrure de bore (BN) est un composé III-V. Contrairement aux autres nitrures (composés III-N), dont la structure la plus stable et la plus étudiée est la phase wurtzite [10], le BN présente quatre polytypes stables : le BN hexagonal (hBN), le BN cubique (cBN), le BN wurtzite (wBN) et le BN rhomboédrique (rBN). Alors que la phase hexagonale est la phase stable à pression atmosphérique, la phase cubique est stable à haute température, comme indiqué dans le diagramme de phase du BN présenté sur la Fig. 1.1. Les deux autres phases sont métastables à haute pression. Dans cette thèse, nous étudierons exclusivement les propriétés optiques de la phase hexagonale car cette phase s'apparente aux nanotubes de BN.

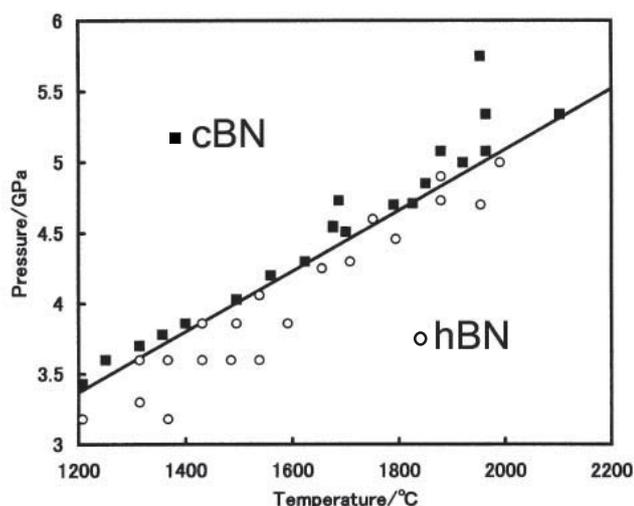


FIG. 1.1 – Diagramme de phase du nitrure de bore [11].

## Chapitre 1 – Généralités sur le nitrure de bore : les matériaux et leurs propriétés optiques.

Le nitrure de bore est un composé qui n'existe pas naturellement. La première synthèse de ce composé a été réalisée en 1842 par Balmain [12] en utilisant la réaction de l'acide borique fondu sur du cyanure de potassium. Malheureusement, le nouveau composé était instable et ce n'est qu'une centaine d'années plus tard que les chercheurs ont été capables de synthétiser des composés stables sous forme de poudre.

Comme le bore ( $Z=5$ ) et l'azote ( $Z=7$ ) se situent autour du carbone ( $Z=6$ ) dans la classification périodique, le BN est isoélectronique du carbone et ses polymorphes sont comparables : le hBN a une structure similaire au graphite et le cBN au diamant (Fig. 1.2). Les paramètres cristallins des polymorphes du BN sont présentés dans le Tableau 1.1 [13].

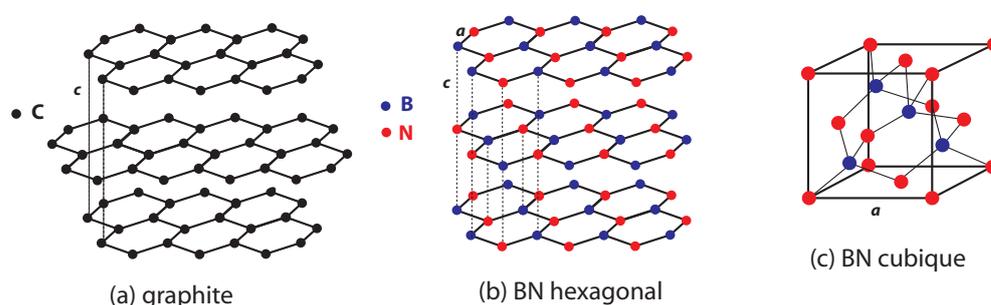


FIG. 1.2 – Comparaison des structures cristallines du graphite (a), du BN hexagonal (b) et du BN cubique(c).

	hBN	cBN	wBN	rBN
<b>Paramètres de maille (nm)</b>	$a=0.25038$ $c=0.661$	$a=0.3615$	$a=0.2536$ $c=0.4199$	$a=0.2504$ $c=1.002$
<b>Distance B-N (nm)</b>	0.1446 dans le plan	0.1565	0.1555	0.145 dans le plan

TAB. 1.1 – Tableau récapitulatif des paramètres structuraux des différentes formes allotropiques du BN.

- La *phase hexagonale* (hBN) est similaire au graphite de par sa structure et ses paramètres cristallins très proches ( $a=0.2464$  nm et  $c=0.6738$  nm pour le graphite) [14]. Ces deux composés présentent une structure dite en feuillets, formée de l'empilement de type ABAB de plans de BN pour le hBN et de carbone pour le graphite. Cependant, la différence de nature chimique des éléments B et N dans les plans a pour conséquence que les hexagones se superposent parfaitement d'un plan à l'autre alors qu'ils sont décalés dans le graphite, comme on peut le voir sur les Fig. 1.2 (a) et (b). De plus, les différentes couches de BN sont superposées de telle manière que les atomes de bore des hexagones de la couche inférieure font face aux atomes d'azotes de la couche supérieure. Les liaisons entre les différents plans sont de type Van der Waals dans le graphite et présente un certain caractère ionique dans le hBN ; les plans sont espacés de 3.3 Å. Les hexagones constituant les feuillets sont formés de

## 1.1 – Le nitrure de bore hexagonal : hBN

---

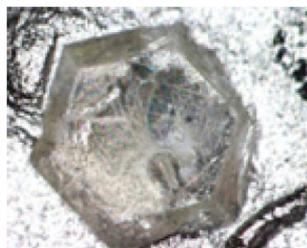
liaisons covalentes BN d’une distance de 1.45 Å (hybridation  $sp^2$ ). La force de la liaison BN dans le plan est donc beaucoup plus forte que celle entre les plans. C’est la particularité de cette structure qui est à l’origine des propriétés électroniques, vibrationnelles et optiques du hBN.

- La *phase cubique* (cBN) cristallise selon une maille de type blende (sulfure de zinc) et présente un empilement de type ABCABC (Fig. 1.2(c)). Dans cette structure, les liaisons BN sont entre orbitales hybrides  $sp^3$  (liaison  $\sigma$ ). Le cBN est un semiconducteur à très grande bande interdite (ou “gap”) indirecte (6.4 eV) [15, 16, 17], il a une très bonne conductivité thermique, il est le deuxième matériau après le diamant pour la dureté [18], et il est très inerte chimiquement. Toutes ces propriétés confèrent à ce matériau un intérêt industriel et technologique [19]. Le cBN a notamment des applications dans des domaines tels que la microélectronique et la mécanique.
- Les *phases wurtzite* (wBN) et *rhomboédrique* (rBN) ont des structures cristallines qui sont respectivement similaires au cBN et au hBN. Le wBN est formé de l’empilement de plans ABAB avec des liaisons BN présentant une hybridation  $sp^3$ . Le rBN est formé de l’empilement de plans ABCABC avec des liaisons BN  $sp^2$ , comme dans le hBN [13]. Les synthèses de ces composés sont toutes réalisées à hautes pressions : le wBN est obtenu par compression statique de hBN, à des températures inférieures à celles appliquées pour la formation de cBN ; le rBN, phase du BN la moins étudiée à ce jour, est formé par réaction du bore et de l’ammoniac à haute pression et haute température (HPHT).
- D’autres phases du BN existent mais elles sont désordonnées. Il est cependant intéressant de les décrire car certaines d’entre elles possèdent des propriétés optiques comparables à celles du hBN. Outre la phase amorphe, il existe une phase dite *turbostratique* (tBN). Cette forme structurale présente un empilement aléatoire des feuillets et une désorientation de ces plans les uns par rapport aux autres, induite par des angles de rotation aléatoires selon l’axe  $c$  [13, 20]. Ainsi, les interactions entre les hexagones dans le plan sont très différentes du hBN et la distance entre ces plans est supérieure à celle observée dans le hBN. Une autre forme structurale du BN est le BN *pyrolytique* (pBN). C’est une phase intermédiaire particulièrement semblable au hBN puisqu’elle est formée d’un empilement de type ABAB de plans de hBN polycristallins qui présentent un ordre d’empilement selon l’axe  $c$  et du désordre dans les plans (nanodomains cristallins). Du fait de cette structure, c’est cette phase qui présente des propriétés optiques les plus proches de celles du hBN [21, 22]. Nous discuterons de ses propriétés de luminescence dans le Chapitre 3 (section 3.5.2.1).

### 1.1.2 Méthodes de synthèse

Jusqu’en 2004, seules quelques méthodes par voie chimique [23, 24, 25, 26] et par décomposition chimique en phase vapeur (CVD) [27, 28, 29, 30] étaient utilisées pour synthétiser des films ou des poudres de hBN de pureté et de cristallinité variables. En 2004, Watanabe *et al.* ont pour la première fois produit des monocristaux de hBN transparents et de taille millimétrique (Fig. 1.3) par une méthode de gradient de température sur un mélange hBN/solvant [7]. Cette méthode avait d’abord été mise en place pour la croissance du cBN [19] puis a été adaptée pour le hBN à partir du diagramme de phase cBN/hBN

[11].



500 $\mu$ m

FIG. 1.3 – Photographie d'un monocristal de hBN synthétisé par la méthode de gradient de température [16].

La synthèse de monocristaux de hBN ou cBN est toujours réalisée sous atmosphère inerte (atmosphère sèche d'azote) pour éviter toute contamination au dioxygène ou aux molécules d'eau de l'atmosphère. Un premier recuit de poudres commerciales de hBN est d'abord réalisé au delà de 2100°C afin de diminuer la concentration initiale en oxygène. Les poudres résiduelles sont ensuite placées dans une capsule de molybdène (Mo) avec un solvant de  $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ . L'ensemble est ensuite compressé entre 4 et 5 GPa et chauffé entre 1500°C et 1650°C pendant 20 à 80h.

Une deuxième méthode a ensuite été développée par la même équipe en se basant sur les travaux de Ishii et Sato [31], mais cette fois, à pression atmosphérique [32]. Cette technique consiste à placer des poudres de hBN dans un creuset surmontées d'un solvant métallique : nickel (Ni) ou Ni-Mo. Etant donné que le bore est très soluble dans le nickel à haute température (30 % en masse à 1550°C) et que l'azote se dissout mieux dans un mélange Ni-Mo, il est possible de recristalliser du hBN à la surface d'un disque Ni-Mo après chauffage sous atmosphère d'azote entre 1350°C et 1500°C pendant 12 heures. C'est à ce jour la seule méthode d'épitaxie en phase liquide qui a permis de synthétiser des monocristaux de hBN de l'ordre de plusieurs centaines de microns (Fig. 1.4). Très récemment, cette méthode a été renouvelée avec succès par la même équipe en utilisant un solvant métallique de Ni-Cr [33].

La dernière méthode de croissance récente produisant des monocristaux de hBN de quelques centaines de microns a été publiée par Feigelson *et al.* [34]. Des monocristaux de hBN ont été synthétisés par une technique de gradient de température en solution de sels de nitrure ( $\text{Li}_3\text{N}/\text{BaF}_2$ ) sur un cristal de BN pyrolytique (pBN). Le point faible de cette technique par rapport à celles de l'équipe de Watanabe est que les cristaux de hBN formés sont récoltés à la surface du cristal de pBN et que le taux d'impuretés (carbone ou oxygène) n'est pas encore contrôlé.

Toutes les autres méthodes de synthèse ne permettent de produire à ce jour que du hBN polycristallin de taille microscopique : la méthode par voie amide (réaction de l'oxyde de bore ou de l'acide borique avec des agents réducteurs en présence de composés azotés actifs à environ 900°C) [35], la réduction carbothermique (méthode par voie amide avec le carbone comme agent réducteur) [36], la CVD (dépôt d'un précurseur volatil à base de bore et d'azote sur un substrat amorphe ou cristallin) [28, 29, 30], la voie polymère

## 1.1 – Le nitrure de bore hexagonal : hBN

---

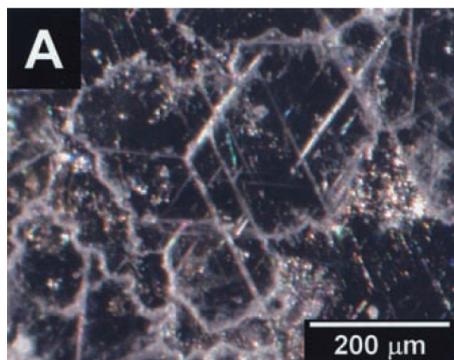


FIG. 1.4 – Micrographie d'un monocristal de hBN synthétisé à pression atmosphérique [32].

(pyrolyse de précurseurs polymères borés) [37] ou d'autres voies à haute température [31, 38].

Il est important de noter que les propriétés intrinsèques d'un matériau et notamment ses propriétés optiques ne peuvent être quantitativement interprétées que lorsque sa qualité cristalline et sa pureté sont connues et contrôlées. Dans le cas du hBN, le contrôle de la synthèse et de la qualité du cristal formé n'ayant été possible qu'à partir de 2004, on comprend que ses propriétés optiques soient encore assez mal connues et peu étudiées.

### 1.1.3 Propriétés générales

Du fait de sa structure en feuillets et de la faiblesse des liaisons BN entre les plans, le hBN est un bon lubrifiant à la fois à basse et haute température (jusqu'à 900°C) et même sous atmosphère oxydante. D'ailleurs, son utilisation en tant que lubrifiant est particulièrement intéressante dans les cas où le graphite est inutilisable du fait de sa bonne conductivité électrique ou de sa réactivité chimique. Cette propriété de lubrifiant se vérifie également sous vide, ce qui confère au hBN un intérêt certain dans le domaine de l'espace. D'ailleurs, le hBN peut être inclu dans des céramiques, des résines, des plastiques ou d'autres matériaux afin de leur donner des propriétés autolubrifiantes.

Le hBN ayant une faible constante diélectrique<sup>1</sup> ( $\epsilon_{//}=2.53$  et  $\epsilon_{\perp}=4.4$  [1]) et étant isolant, il est utilisé en optoélectronique et en électronique en tant que substrat pour les semiconducteurs, comme hublot transparent aux microondes ou encore comme masque lithographique de rayons X.

En ce qui concerne sa réactivité chimique, le hBN est assez inerte chimiquement ce qui lui permet d'être couramment utilisé comme creuset ou comme protection de thermocouple.

Par ailleurs, le hBN possède des qualités mécaniques remarquables, avec un module de traction élevé (20-35 GPa) et une résistance à la compression élevée (30-120 MPa) [37]. Les propriétés élastiques d'un monocristal de hBN synthétisé par l'équipe de Watanabe ont été mesurées très récemment [39].

---

<sup>1</sup> $\epsilon_{//}$  est la constante diélectrique lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe  $c$  ;  $\epsilon_{\perp}$  lorsqu'il est perpendiculaire.

## 1.2 Les nanotubes de BN

### 1.2.1 Structure d'un nanotube

C'est grâce à une étude en microscopie électronique des sous-produits de la synthèse de fullerènes que Iijima découvre, en 1991, les nanotubes de carbone [40]. La structure du nanotube est quasiment unidimensionnelle puisqu'elle présente un très grand rapport longueur sur diamètre. Plus précisément, un nanotube de carbone peut se concevoir comme l'enroulement concentrique d'une ou plusieurs feuilles de graphène ; de manière analogue, un nanotube de BN peut être décrit comme l'enroulement d'une ou plusieurs feuilles de BN (forme hexagonale) (Fig. 1.5).

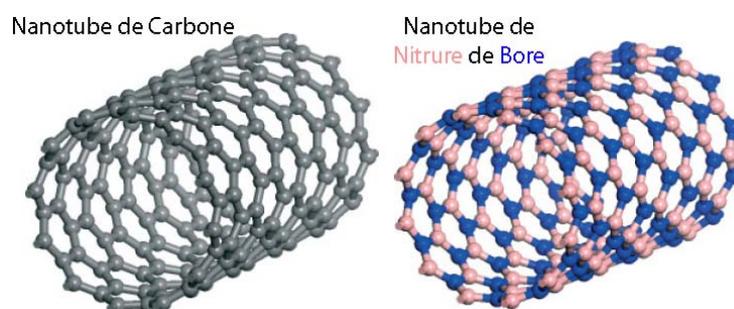


FIG. 1.5 – Schéma représentatif de nanotubes de carbone et de BN monofeuillet.

Selon le nombre de feuillets, un nanotube est monofeuillet (1 feuillet), bifeuillets (2 feuillets)... ou multifeuillets (plusieurs feuillets). Cet enroulement peut se faire de différentes façons, en fonction de l'angle entre l'axe d'enroulement de la feuille et les directions du réseau hexagonal constitutif de la feuille enroulée [41]. C'est ainsi que l'on définit l'angle chiral ou angle d'hélicité, noté  $\theta$  (Fig. 1.6) : c'est l'angle compris entre le vecteur chiral,  $\vec{C}_h$ , et les vecteurs de la maille élémentaire  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ .

Selon la valeur de l'angle chiral  $\theta$ , on distingue trois types de nanotubes :

- les nanotubes zig-zag, pour lesquels  $\theta=0^\circ$
- les nanotubes armchair, pour lesquels  $\theta=30^\circ$
- les nanotubes chiraux, pour lesquels  $0^\circ < \theta < 30^\circ$

Pour définir un nanotube, il faut connaître sa longueur, son diamètre et son angle chiral. Le diamètre et l'angle chiral sont directement reliés au vecteur chiral  $\vec{C}_h$  :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Les coefficients  $n$  et  $m$  sont connus sous le nom d'indices de chiralité (ou indices d'Hamada). Ils permettent la caractérisation complète d'un nanotube. Ainsi, les nanotubes zig-zag, armchair ou chiraux ont respectivement pour indice  $(n,0)$ ,  $(n,n)$  ou  $(n \neq m \text{ et } n,m \neq 0)$ . Pour les nanotubes de carbone, c'est la valeur de cet angle qui détermine la structure électronique du nanotube. Le diamètre d'un nanotube  $d$  et son angle chiral  $\theta$  peuvent être exprimés à partir des indices de chiralité grâce aux formules :

## 1.2 – Les nanotubes de BN

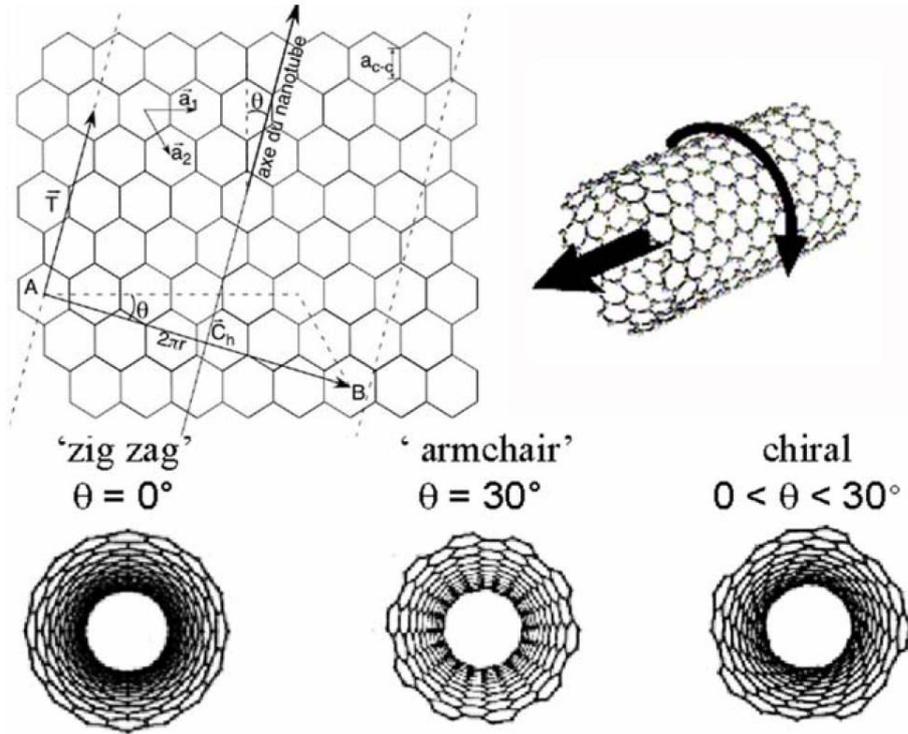


FIG. 1.6 – Schéma d'une feuille de graphène et des paramètres permettant de décrire la géométrie d'un nanotube. Schémas des différentes hélicités possibles pour un nanotube.

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{3m}{2n + m}\right)$$

avec  $a$  correspondant à la distance dans le plan entre les atomes de C ( $a=1.44 \text{ \AA}$ ) ou de BN ( $a=1.45 \text{ \AA}$ ).

Il faut remarquer qu'il est possible de synthétiser tout type de nanotube de carbone monofeuillet alors que dans le cas des nanotubes de BN, les nanotubes monofeuillet de type zigzag sont préférentiellement synthétisés [42, 43, 44].

### 1.2.2 Les nanotubes de BN et autres structures similaires

Du fait de la structure d'un nanotube décrite ci-dessus, le graphite et le hBN ne sont pas les seuls structures à partir desquelles on peut former un nanotube. D'autres composés lamellaires peuvent présenter une structure tubulaire similaire comme  $\text{WS}_2$  [45] et  $\text{MoS}_2$  [46].

En ce qui concerne les nanotubes de BN, alors que leur stabilité avait été prédite en 1994 par Rubio *et al.* [48], les premières synthèses ont été réalisées en 1995 pour les multi-feuillets [49] et en 1996 pour les monofeuillet [47] (Fig. 1.7). En réalité, c'est en 1981 que

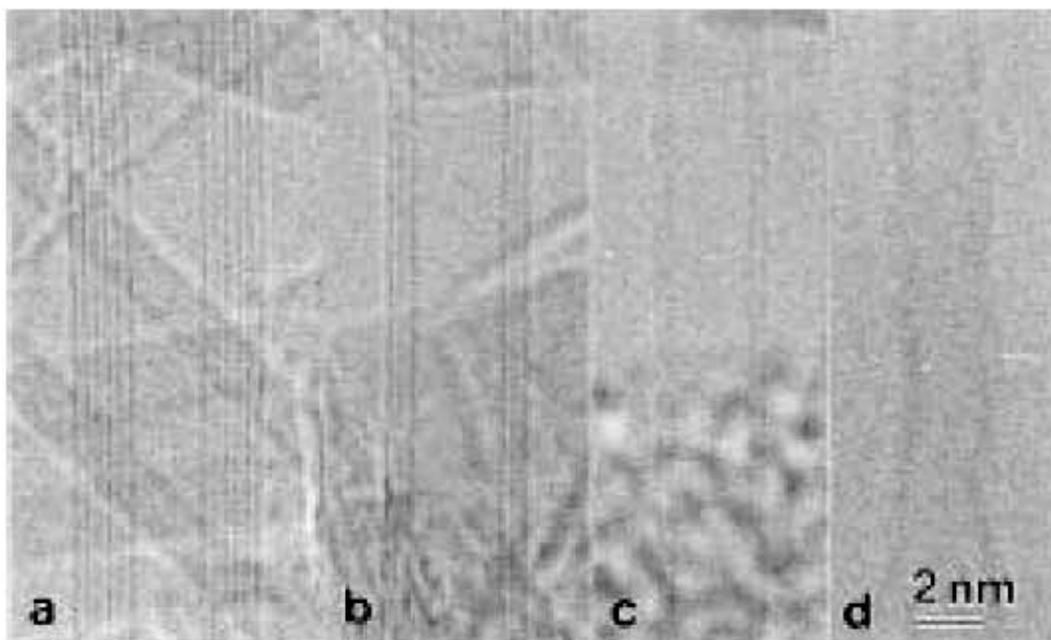


FIG. 1.7 – Images de microscopie électronique en transmission (MET) de nanotubes de BN multifeuillets et monofeuillet contenant (a) 6 feuillets, (b) 3 feuillets, (c) 2 feuillets et (d) 1 feuillet [47].

Ishii *et al.* [50] ont synthétisé sans le savoir les tout premiers nanotubes de BN, appelés alors des “whiskers” et qui pourraient s’apparenter aujourd’hui aux nanotubes de BN de type bambou.<sup>2</sup> En 1993 et 1994, des nanostructures de BN similaires à des nanotubes multifeuillets ont également été synthétisées par Hamilton *et al.* [51] et Gleize *et al.* [52] par décomposition chimique en phase vapeur mais malheureusement ces travaux n’ont pas eu la reconnaissance attendue. Depuis les années 95, une dizaine d’équipes de recherche dans le monde travaillent sur ces nanotubes dans le but de maîtriser leur élaboration, de caractériser leur structure ou de connaître leurs propriétés physiques.

Outre les nanotubes de BN, les méthodes de synthèse qui seront décrites ci-dessous produisent de manière quasi systématique d’autres nanostructures de BN, comme des coques de BN, comparables à des nanosphères de diamètre variable (Fig. 1.8) [53, 54]. Ces mêmes méthodes de synthèse ont aussi été développées pour produire spécifiquement des nanostructures de BN [55], telles que des fullerènes [56, 57], des filaments [58, 59], des cônes [60], ou encore des cages de BN [61].

Il faut noter que les nanotubes de BN dopés au carbone, les nanotubes mixtes  $B_xC_yN_z$ , ont été les premiers tubes synthétisés à base de BN dès 1994 [62, 63], avant les nanotubes de BN purs. Par la suite, la composition chimique et la structure de ces nanotubes mixtes ont été étudiées [64, 65, 66]. Une des finalités de ces études est de contrôler le dopage en B, C et N pour moduler leurs propriétés électroniques. On attend en effet que leur structure électronique soit intermédiaire entre celles des nanotubes de BN et celles des nanotubes de carbone [67].

De façon plus marginale, l’équipe d’Alex Zettl a synthétisé une autre structure hybride

---

<sup>2</sup>Les nanotubes de type bambou ont une structure compartimentée; ils sont présentés sur la Fig. 1.13.

## 1.2 – Les nanotubes de BN

---

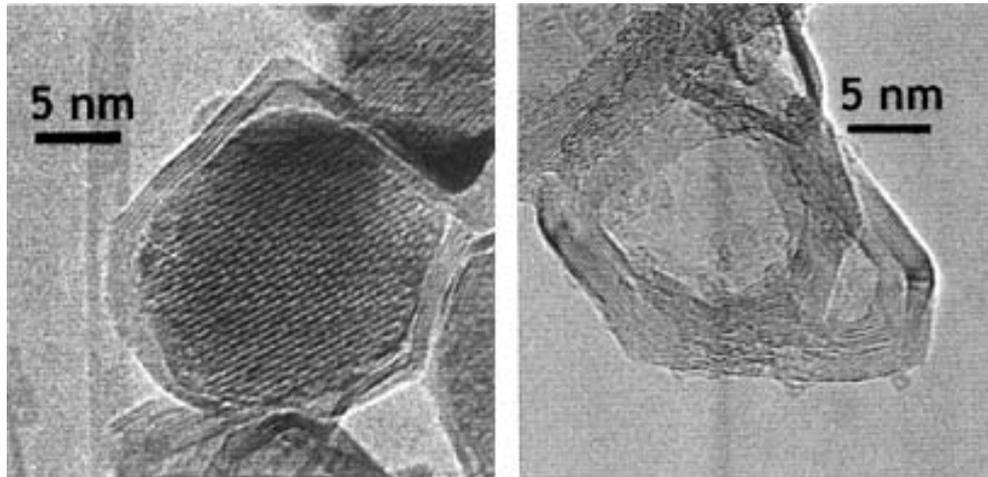


FIG. 1.8 – Images MET de coques de BN remplies de bore (gauche) et vide (droite) [53].

de nanotubes de BN constituée de nanotubes de BN multifeuillets (entre 2 et 5 feuillets) dans lesquels sont encapsulés de fullerènes  $C_{60}$ , formant ainsi des peapods à base de BN [68].

### 1.2.3 Méthodes de synthèse

Il existe aujourd’hui plusieurs méthodes permettant de synthétiser des nanotubes de BN. Ces méthodes sont semblables à celles développées pour la synthèse des nanotubes de carbone. Comme dans ce dernier cas, on peut diviser ces techniques en deux parties : les méthodes dites haute température ( $>2000^{\circ}C$ ) et celles dites moyenne ou basse température (entre  $300$  et  $2000^{\circ}C$ ).<sup>3</sup>

#### 1.2.3.1 Synthèses haute température

##### Arc électrique

La première synthèse de nanotubes de BN a été réalisée par arc électrique en 1995 par l’équipe d’Alex Zettl [49]. Comme représenté sur la Fig. 1.9, cette méthode consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes placées dans une atmosphère gazeuse. L’anode se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre  $6000^{\circ}C$ . C’est d’ailleurs cette méthode qui a aussi permis de synthétiser les premiers nanotubes de carbone [40] puis les premiers nanotubes  $B_xC_yN_z$  [62, 63, 69]. Dans le cas des nanotubes de BN purs, les matériaux à base de BN n’étant pas conducteurs, les électrodes ne peuvent pas être constituées exclusivement de BN. Ainsi, Chopra *et al.* [49] ont réussi à réaliser un arc électrique entre une anode de tungstène creuse remplie de hBN et une cathode en cuivre, dans une atmosphère d’hélium. Les nanotubes de BN ont ainsi été produits à une

---

<sup>3</sup>Le mécanisme de croissance le plus communément accepté pour la synthèse des nanotubes de carbone est appelé mécanisme VLS (Vapeur-Liquide-Solide). Les espèces d’intérêt sont en phase vapeur et se dissolvent dans les particules catalytiques métalliques, sous forme liquide, jusqu’à saturation de la phase liquide. Les phases ségrègent ensuite en surface de la particule catalytique et cristallisent à l’interface pour former l’embryon du tube.

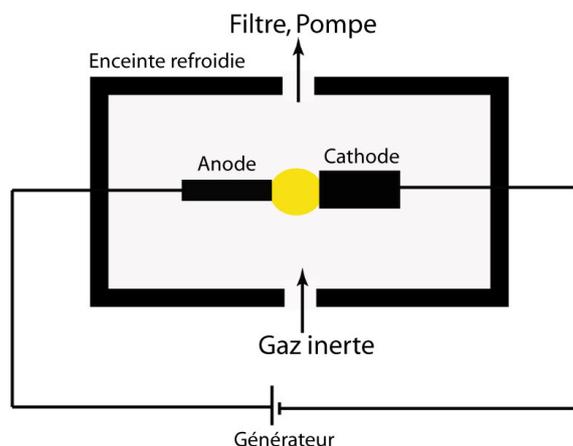


FIG. 1.9 – Schéma d'un système de synthèse par arc électrique. La partie jaune correspond à la zone où l'arc électrique est créé.

température proche de  $3500^{\circ}\text{C}$  et sont principalement des nanotubes multifeuillets de 7 à 9 feuillets et de longueur supérieure à 200 nm.

A partir de cette première expérience, Loiseau *et al.* [47] et Terrones *et al.* [70] ont ensuite produit des nanotubes de BN respectivement monofeuillet et multifeuillets. Les conditions expérimentales utilisées différaient des précédentes puisque les électrodes étaient constituées, pour les premiers, de borure d'hafnium, et de tantale pour les seconds, l'arc fonctionnant sous atmosphère d'azote.

Suite à ces deux études, plusieurs équipes ont réalisé des synthèses par arc électrique à l'aide de différents types d'électrodes [71, 72, 53, 73, 74, 75]. Quelles que soient les conditions expérimentales utilisées, les nanotubes de BN produits sont majoritairement multifeuillets. Il faut tout de même citer plus particulièrement l'étude de Cumings *et al.* [53] dans laquelle les auteurs synthétisent en grande quantité et quasi exclusivement des nanotubes de BN bifeuillets de plusieurs microns de long. Dans ce cas, l'arc électrique est produit entre deux électrodes de bore contenant 1 % Ni et 1 % de Co (Fig. 1.10).

### Torche Plasma

La méthode de torche plasma est un procédé industriel qui consiste à créer un plasma entre deux électrodes suite à une décharge. Le plasma étant un milieu obtenu à des températures supérieures à  $3000^{\circ}\text{C}$ , il constitue, comme l'arc électrique, un très bon environnement pour la synthèse de nanotubes.

Ce procédé a été adapté à la synthèse de nanotubes par Shimizu *et al.* [76] : une torche plasma a été utilisée pour décomposer une cible de hBN, produisant ainsi un mélange de nanotubes de BN multifeuillets, de nanotubes de carbone multifeuillets et de nanotubes mixtes  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  multifeuillets.

Il faut également mentionner les essais de torche plasma de Raul Arenal, Daniel Pigache et Jean-Lou Cochon de l'Onera réalisés au cours de la thèse de Raul Arenal [77]. Dans ce cas, la vaporisation de cibles de bore ou de hBN sous atmosphère d'azote a permis de synthétiser une grande quantité de coques et de filaments de BN mais pas de nanotubes

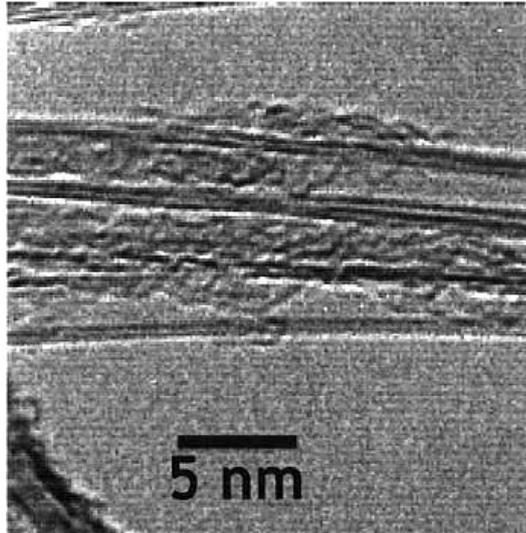


FIG. 1.10 – Image MET de nanotubes de BN bifeuillets synthétisés par arc électrique [53].

de BN.

### Ablation et vaporisation laser

L'ablation ou la vaporisation laser sont deux méthodes qui consistent à décomposer une cible par focalisation d'un laser forte puissance sur celle-ci. Dans le cas de l'ablation laser, c'est un laser pulsé qui ablate une cible dans une atmosphère gazeuse dynamique. Les fragments de cible sont ensuite chauffés dans un four et les poudres produites sont entraînées par un gaz vecteur vers une zone de collection. Dans le cas de la vaporisation laser, c'est un laser continu forte puissance qui est focalisé à la surface de la cible. La cible est alors vaporisée au niveau de l'impact du laser et les espèces formées sont entraînées par le flux de gaz vers une zone de collection. Il faut noter que la température au niveau de la cible est supérieure à la température de dissociation de celle-ci en vaporisation laser, ce qui n'est pas le cas en ablation laser.

En 1996, l'équipe de Dmitri Golberg a synthétisé des nanotubes de BN multifeuillets par vaporisation laser [78], en décomposant une cible de cBN à l'aide d'un laser CO<sub>2</sub> continu forte puissance sous atmosphère d'azote. D'autres équipes ont ensuite adapté cette méthode en utilisant d'autres cibles, produisant ainsi des nanotubes multifeuillets [79, 80, 81], et des nanotubes exclusivement monofeuillet [43, 54]. Sans que l'on sache précisément pour quelles raisons, la vaporisation laser développée à l'Onera [43] est à ce jour la seule méthode permettant de synthétiser des nanotubes de BN monofeuillet en grande quantité (Fig. 1.11). Ces échantillons seront décrits dans le Chapitre 5.

Parallèlement, la méthode d'ablation laser a permis de synthétiser des nanotubes de BN pour la première fois en 1998, à l'aide d'un laser excimère à 248 nm décomposant des cibles de BN avec et sans catalyseur [82]. Dans les deux cas, des nanotubes de BN ont été produits : les nanotubes obtenus en présence de catalyseur (Ni et Co) présentent une plus grande longueur et un nombre de feuillets plus réduit (mono et bifeuillets) que ceux obtenus sans catalyseur. D'autres équipes ont ensuite adapté cette méthode [80, 83] pour produire des mélanges de nanotubes de BN monofeuillet et multifeuillets en plus grande

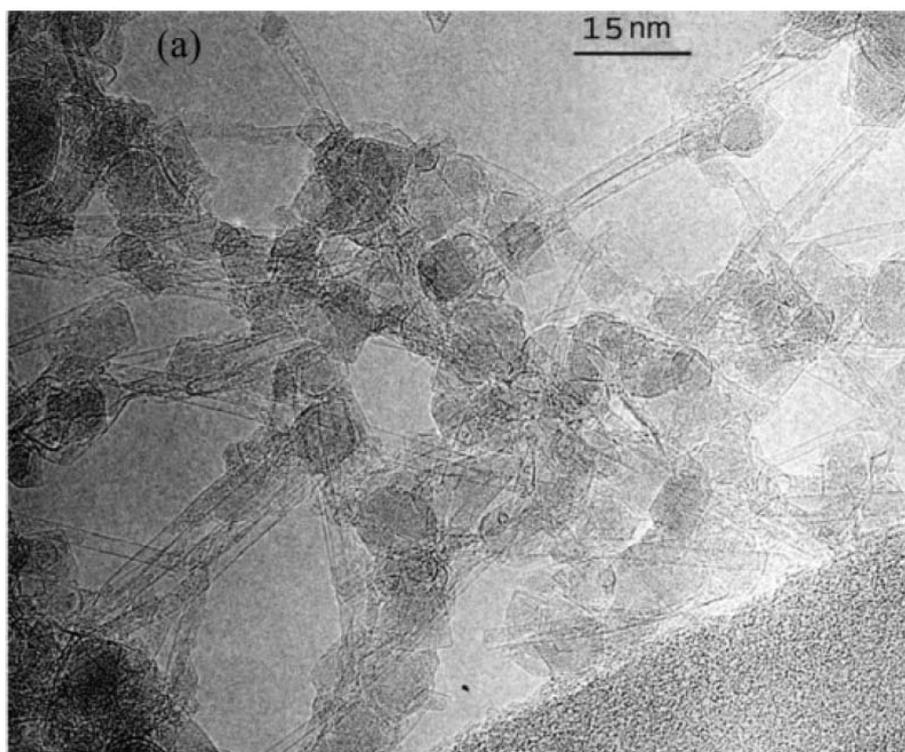


FIG. 1.11 – Image MET de nanotubes de BN monofeuillet synthétisés par vaporisation laser à l'Onera [54, 77].

quantité.

### 1.2.3.2 Synthèses moyenne ou basse température

#### Décomposition en phase vapeur (CVD)

Dans cette technique, un substrat, sur lequel des nanoparticules de catalyseurs sont déposées, est chauffé à une température de l'ordre de 700°C en présence de gaz qui constituent les réactifs. La CVD est une technique peu coûteuse et qui peut être adaptée à l'échelle industrielle.

Les premiers essais pour synthétiser des nanotubes de BN ont été réalisés sans trop de succès dès 1993 par Hamilton *et al.* [51] et par Gleize *et al.* en 1994 [52]. C'est en 2000 que la première synthèse par CVD a permis de produire de véritables nanotubes de BN [84]. Depuis, de nombreuses méthodes de ce type ont été décrites pour synthétiser des nanotubes de BN multifeuillets [42, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93] avec, comme variantes, la nature chimique du mélange décomposé, le substrat, la présence ou non de catalyseur, etc.

#### Pyrolyse

La pyrolyse est une méthode très proche de la CVD mais certains réactifs sont sous forme solide et non gazeuse. Dès 1997, l'équipe de Masami Terauchi a synthétisé des nanotubes de BN multifeuillets en chauffant une poudre de bore amorphe avec une poudre

## 1.2 – Les nanotubes de BN

---

de lithium sous azote [94] puis, après optimisation de cette technique, en chauffant du bore rhomboédrique, du hBN et du lithium solide sous hélium gazeux [95]. D'autres équipes ont également produit des nanotubes de BN par cette technique [96, 97, 87, 98, 99].

Plus récemment, l'équipe de David Cornu et Philippe Miele a développé au cours de la thèse de Mikhael Bechelany [100] deux nouvelles méthodes de synthèse de nanotubes de BN multifeuillets. La première synthèse est en phase gazeuse et consiste à chauffer à 1500°C sous atmosphère d'ammoniac de l'oxyde de bore en présence d'un précurseur carboné. La croissance de nanotubes se fait sur un substrat en alumine. Les nanotubes formés ont de nombreux feuillets (petits diamètres intérieurs) et une longueur pouvant dépasser plusieurs centaines de microns. Les propriétés de luminescence de ces nanotubes ont été étudiées au cours de cette thèse et seront présentées dans la section 4.3.2. La deuxième voie en phase liquide [100] est une pyrolyse à 1200°C d'un polymère boré inséré dans une membrane d'alumine poreuse dont les pores sont structurés de manière à former des canaux d'environ 200 nm de diamètre et 60 microns de long. Les nanotubes sont obtenus par recuit à 1800°C des nanotubules formés à l'issue de la pyrolyse du polymère au sein des pores de la membrane d'alumine. La morphologie des nanotubes obtenus est donc liée à celle des pores de la membrane. Une synthèse similaire a également été réalisée par Wang *et al.* en 2007 [101].

### Broyage mécanique

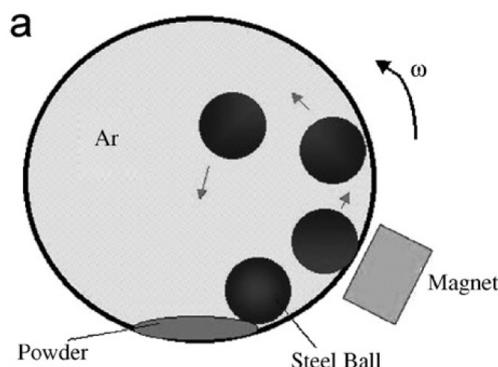


FIG. 1.12 – Schéma d'un système de broyage mécanique [102].

En 1999, l'équipe de Ying Chen a mis au point la synthèse de nanotubes de BN multifeuillets par broyage mécanique (dit "ball milling") [103, 104] (Fig. 1.12). Cette méthode consiste à broyer des poudres borées à l'aide de billes d'acier en présence d'ammoniac à température ambiante pendant 150 heures. Le produit obtenu est ensuite chauffé pendant une dizaine d'heures à des températures supérieures à 1000°C, sous flux d'argon ou d'azote. Diverses améliorations de ce procédé ont été décrites par la suite [102, 105, 106, 107, 108, 109, 110]. Les nanotubes obtenus présentent souvent une structure de type bambou (Fig. 1.13) et sont obtenus en grande quantité.

### Substitution à partir de nanotubes de carbone

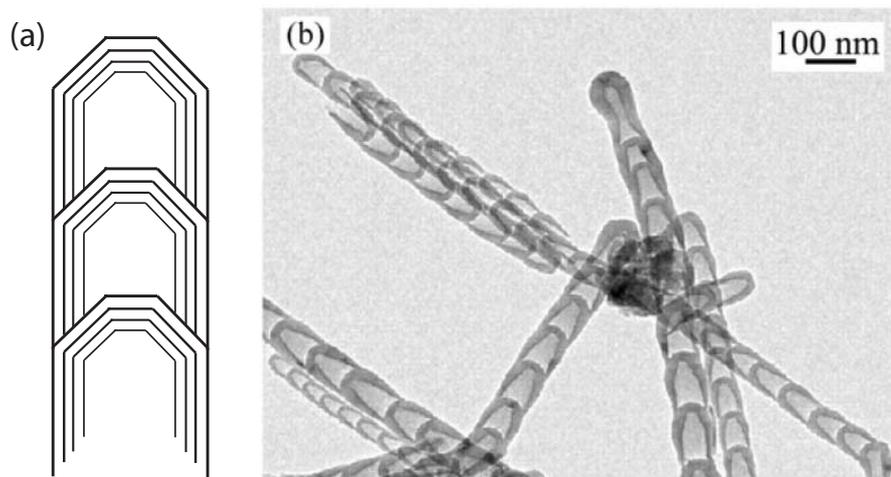


FIG. 1.13 – (a) Représentation schématique d'un nanotube de structure bambou; (b) Image MET de nanotubes de BN bambous synthétisés par broyage mécanique [110].

La dernière méthode permettant de produire des nanotubes de BN est la méthode de substitution ou méthode carbothermique. Le principe consiste à chauffer à des températures de l'ordre de  $1500^{\circ}\text{C}$  des nanotubes de carbone monofeuillet ou multifeuillets avec de l'oxyde de bore ou de l'acide borique sous atmosphère azotée. La première expérience de substitution a été réalisée en 1998 par l'équipe de Yoshi Bando [111, 112, 113, 114] puis elle a été adaptée par d'autres équipes [57, 115, 116]. De façon analogue, l'équipe d'Alex Zettl a transformé des nanotubes mixtes  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  en nanotubes de BN purs par oxydation sélective des zones carbonées [117].

### Bilan sur les différentes méthodes de synthèse des nanotubes de BN

Les différentes méthodes de synthèse décrites ci-dessus sont toutes inspirées de celles développées pour les nanotubes de carbone. Cependant, quel que soit le type de synthèse, les nanotubes de BN purs sont beaucoup plus difficiles à obtenir. Dans le cas de l'arc électrique, le caractère isolant du BN constitue un obstacle pour la composition chimique des électrodes utilisées; dans toutes les autres méthodes, la présence d'oxygène est un facteur limitant pour la croissance des tubes, le bore étant très avide d'oxygène. Il a d'ailleurs été récemment montré que dans le cas de la méthode de vaporisation laser [54, 118] la présence d'oxygène inhibe la formation des tubes du fait de la formation irréversible d'oxyde de bore autour du catalyseur.

Un autre point important lorsqu'on compare ces différentes synthèses est la disparité entre les tailles et qualités des tubes formés. A ce jour, les méthodes haute température permettent de produire des nanotubes de BN bien cristallisés et il n'existe qu'une seule méthode permettant de synthétiser majoritairement des nanotubes de BN monofeuillet [43, 54]. Il faut également noter que pour une même technique chaque équipe réalise des synthèses dans des conditions expérimentales différentes ce qui les rend difficilement comparables.

Pour ces raisons, contrairement aux nanotubes de carbone, les échantillons de nanotubes de BN disponibles dans le monde sont rares ce qui ne facilite pas l'étude de leurs

propriétés physiques.

### 1.2.4 Propriétés générales

Du fait des difficultés de synthèse que nous venons de mentionner, les propriétés intrinsèques des nanotubes de BN sont, comme pour le matériau massif, assez mal connues par rapport à leurs homologues carbonés. La principale différence avec les nanotubes de carbone qui confère aux nanotubes de BN des propriétés singulières est leur caractère semiconducteur à grand gap.

Une des propriétés des nanotubes et plus particulièrement des nanotubes de BN est leur résistance mécanique et notamment leurs modules d'Young élevés. Alors que les calculs théoriques avaient déjà prédit la grande résistance mécanique des nanotubes de BN, de carbone et des nanotubes mixtes [119], la détermination expérimentale du module d'Young de nanotubes de BN multifeuillets [120] a donné des valeurs qui ont confirmé les calculs :  $Y=1.22\pm 0.24$  TPa. Plus récemment, Golberg *et al.* ont observé la déformation d'un nanotube de BN multifeuillets sous un microscope électronique en transmission [121]. Les résultats de cette étude montrent que les nanotubes de BN sont flexibles et présentent une déformation élastique réversible jusqu'à un angle de courbure de  $70^\circ$ .

Concernant les propriétés chimiques, le bore et l'azote étant des éléments plus réactifs que le carbone, les nanotubes de BN sont supposés présenter des réactivités chimiques particulières et différentes de celles des nanotubes de carbone. A ce jour, peu d'études portent sur les propriétés chimiques des nanotubes de BN en elles-mêmes et seules les études de purification et de fonctionnalisation peuvent nous informer sur leur réactivité chimique. Diverses méthodes ont été utilisées pour fonctionnaliser et solubiliser les nanotubes de BN à l'aide d'interactions avec des molécules organiques notamment [122, 123, 124]. En ce qui concerne la purification, quelques équipes ont réussi à purifier des nanotubes de BN multifeuillets par enroulement de polymères autour du tube [125] ou par traitement acide suivi d'une oxydation [126]. Récemment, les échantillons de nanotubes de BN monofeuillet synthétisés par vaporisation laser à l'Onera ont été débarrassés de leur impureté majoritaire, l'acide borique, et des fragments de hBN résiduels par lavage à l'eau et centrifugation [127, 128].

Un autre aspect des propriétés chimiques des nanotubes de BN est leur grande résistance à l'oxydation. Alors que les nanotubes de carbone résistent à l'oxydation sous air jusqu'à environ  $400^\circ\text{C}$ , les nanotubes de BN multifeuillets restent stables à l'air jusqu'à environ  $900^\circ\text{C}$  (entre  $700^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  selon leur degré de cristallinité) [129, 130] (Fig. 1.14). Cette propriété est particulièrement intéressante pour l'intégration des nanotubes de BN dans des matériaux composites par exemple en vue d'utilisation à haute température.

### Utilisations des nanotubes de BN

Les nanotubes de BN ayant, comme le matériau massif hBN, des propriétés optiques particulièrement intéressantes, ils sont promis à un avenir certain en optoélectronique. Ce sont ces propriétés qui seront étudiées dans ce manuscrit.

Les nanotubes de BN présentent par ailleurs un intérêt pour d'autres applications telles que l'émission de champ, la détection de gaz, le stockage de l'hydrogène. Toutes ces propriétés sont exposées dans deux articles de revue récents [130, 131].

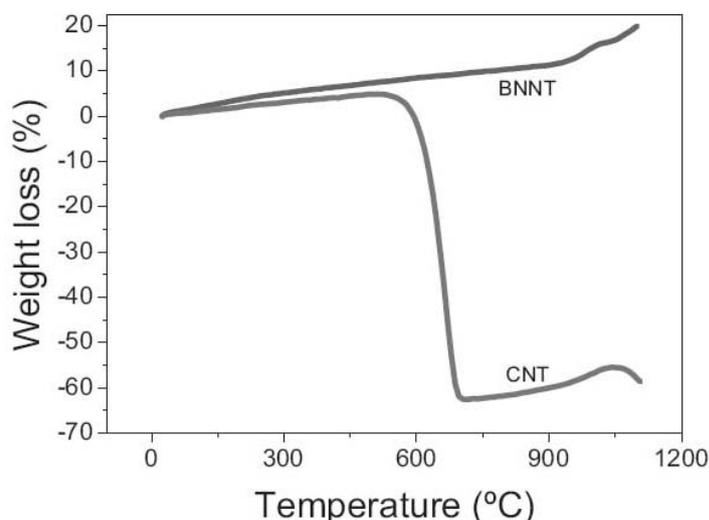


FIG. 1.14 – Comparaison des spectres d’analyse thermogravimétrique (ATG) de nanotubes de carbone et de nanotubes de BN multifeuilletés montrant la forte résistance à l’oxydation des nanotubes de BN [130].

### 1.3 Généralités sur les propriétés optiques des semiconducteurs à grand gap

Le hBN et les nanotubes de BN étant des matériaux assez mal connus au niveau de leurs propriétés électroniques et optiques, cette étude doit s’inspirer de celles réalisées auparavant sur d’autres semiconducteurs à grand gap et notamment les composés III-V, comme le GaN.

Les propriétés optiques des semiconducteurs peuvent être sondées expérimentalement par diverses méthodes spectroscopiques telles que l’absorption optique, les spectroscopies de luminescence, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infra-rouge, l’ellipsométrie, la réflectivité optique. Les méthodes qui permettent d’observer le plus directement les transitions électroniques du semiconducteur sont l’absorption optique et la luminescence. Nous présenterons d’abord les principes physiques à la base de ces spectroscopies optiques puis nous décrirons les résultats théoriques et expérimentaux existant dans la littérature.

#### 1.3.1 Principes fondamentaux des spectroscopies optiques

Les différentes spectroscopies optiques (Fig. 1.15) permettent d’explorer les transitions électroniques induites par le couplage avec les photons [132, 133, 134, 135, 136, 137]. L’absorption optique correspond à l’excitation d’électrons dans l’état fondamental vers des états excités, ce qui crée des paires électron-trou. Les phénomènes d’émission sont symétriques, avec recombinaison de ces paires, retour des électrons vers l’état fondamental, et émission de photons. Ces processus de recombinaison radiatifs sont en compétition avec d’autres processus non radiatifs tels que les relaxations de réseau (phonons), les interactions électron-électron, les interactions avec des impuretés, etc. Les phénomènes non radiatifs sont prépondérants dans les métaux. Dans le cas des semiconducteurs, les

### 1.3 – Généralités sur les propriétés optiques des semiconducteurs à grand gap

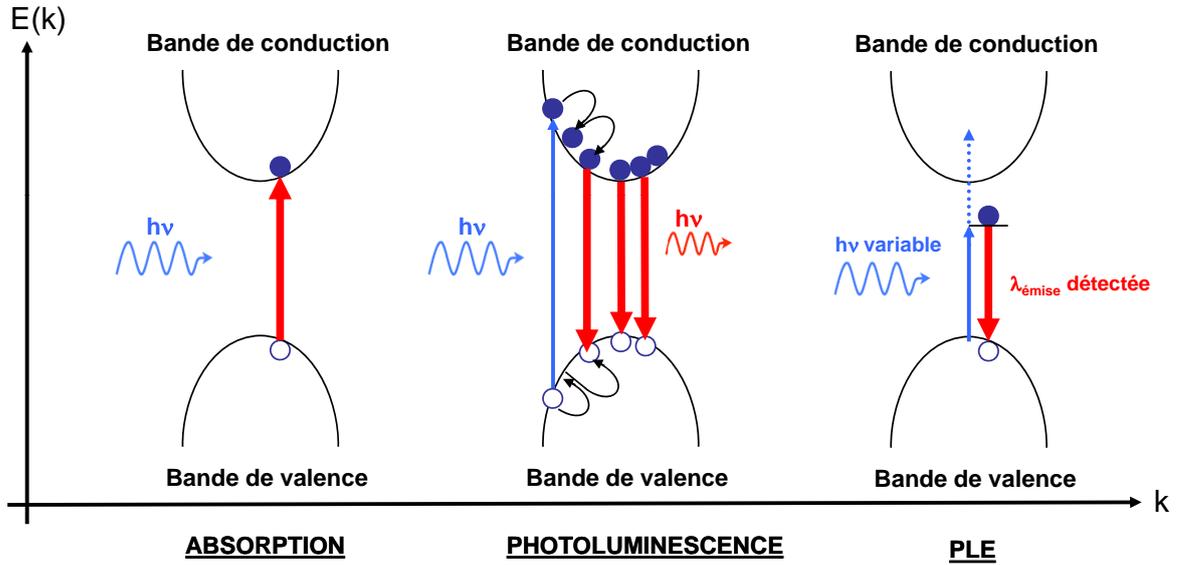


FIG. 1.15 – Schémas représentatifs des processus sondés par les spectroscopies d'absorption, de photoluminescence et d'excitation de photoluminescence (PLE).

électrons excités avec des énergies supérieures à la valeur du gap relaxent rapidement de façon non radiative vers les états vides d'énergie inférieure - bas de la bande de conduction en particulier - avant de se recombiner radiativement. Les temps de vie correspondants à ces processus sont différents ; dans le GaN, ils sont de l'ordre de la centaine de femtoseconde pour la relaxation et de la centaine de picoseconde pour la recombinaison radiative [10, 138, 139].

La probabilité de transition entre deux états électroniques est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \text{Etat final} | V | \text{Etat initial} \rangle |^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega)$$

où la fonction  $\delta$  assure la conservation de l'énergie et  $\langle \text{Etat final} | V | \text{Etat initial} \rangle$  est l'élément de matrice du potentiel d'interaction dipolaire entre fonctions d'ondes électroniques initiale et finale.

Dans un cristal, les états mono-électroniques sont décrits par des fonctions de Bloch caractérisées par des vecteurs d'onde bien définis  $k_f$  et  $k_i$ . Le calcul de l'élément de matrice montre que le vecteur d'onde est conservé :  $k_f - k_i = \pm q$ , où  $q$  est le vecteur d'onde du photon. Les photons optiques ont des longueurs d'onde bien supérieures (quelques centaines de nanomètres) aux distances interatomiques si bien que  $q$  est négligeable à l'échelle de la zone de Brillouin. On parle donc de transitions "verticales" (Fig. 1.15). Les transitions non verticales peuvent cependant se produire si elles sont assistées par d'autres processus, comme le couplage avec les phonons en particulier, mais elles sont moins efficaces.<sup>4</sup>

<sup>4</sup>Les semiconducteurs à gap indirect ont donc souvent des rendements de luminescence faibles par rapport à ceux à gap direct.

Une expérience d'*absorption optique* simple consiste à mesurer la quantité de lumière transmise par un matériau illuminé avec un rayonnement monochromatique. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  se déduit de la loi de Beer-Lambert le reliant à l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon et à son épaisseur,  $d$  :  $I_{transmis} = I_{incident} e^{-\alpha d}$ .

Dans le cas de la *luminescence*, on mesure l'intensité lumineuse émise par le matériau lorsqu'il est excité par une source d'énergie : cette lumière correspond à la recombinaison des électrons et des trous après leur relaxation. Il existe plusieurs moyens d'exciter la luminescence d'un semiconducteur : par des photons (photoluminescence), par un faisceau d'électrons (cathodoluminescence), par un courant (électroluminescence), par la température (thermoluminescence), par des contraintes mécaniques (triboluminescence), etc. Dans le domaine de l'optique des semiconducteurs, la photoluminescence et la cathodoluminescence sont les spectroscopies les plus couramment utilisées. Ces deux méthodes ont été utilisées et développées au cours de cette thèse. Ces techniques seront décrites dans le Chapitre 2.

Une autre spectroscopie est la *spectroscopie d'excitation* et plus particulièrement l'excitation de la photoluminescence (acronyme anglais PLE, pour photoluminescence excitation). Alors que la photoluminescence (PL) donne des informations sur les transitions fondamentales, la PLE quant à elle apporte des informations sur les transitions excitées (Fig. 1.15). En pratique, en PL, l'excitation se fait à énergie fixe et la détection à fréquence variable. En PLE, on observe l'émission à une fréquence fixe et on fait varier l'énergie incidente. L'intensité lumineuse émise et détectée dépend en particulier du nombre de paires électron-trou dans l'état excité. La PLE dans les cas simples est donc une méthode comparable à l'absorption. Dans le cas de transitions multiples entre différents niveaux, le lien avec l'absorption est moins direct. La PLE et la spectroscopie de luminescence sont alors des techniques complémentaires qui permettent d'accéder à des informations spectroscopiques précieuses, comme on le verra dans les Chapitres 3 et 4.

### 1.3.2 Les transitions optiques dans un semiconducteur

Lorsqu'un semiconducteur est excité par des photons ou des électrons, les électrons peuvent être envoyés plus ou moins haut dans le diagramme de bandes du semiconducteur selon l'énergie incidente. On peut donc recenser différentes transitions électroniques, observables expérimentalement en absorption ou en luminescence. D'après la Fig. 1.16 illustrant ce phénomène pour la luminescence, on constate qu'il existe au moins trois types de transitions optiques dans un semiconducteur. La transition de plus grande énergie est une transition intrinsèque : c'est la transition interbande. En absorption, elle correspond à l'envoi d'un électron dans la bande de conduction. En luminescence, elle est due à la recombinaison d'un électron et d'un trou respectivement de la bande de conduction et de la bande de valence. C'est l'énergie minimum de cette transition qui donne la valeur du gap du semiconducteur. C'est aussi cette transition qui permet de déterminer, souvent par des mesures d'absorption optique, la nature du gap (direct ou indirect). Si le gap est indirect, la transition optique implique nécessairement des phonons et les bandes de luminescence ou d'absorption relatives à cette transition sont beaucoup moins intenses que pour un gap direct.

Le deuxième type de transition couramment observé dans les semiconducteurs implique

### 1.3 – Généralités sur les propriétés optiques des semiconducteurs à grand gap

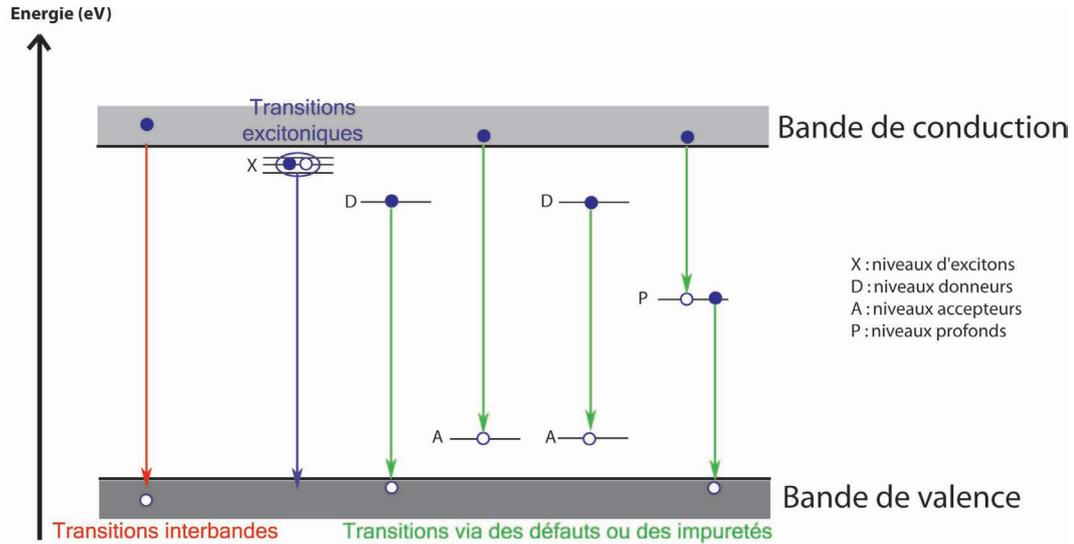


FIG. 1.16 – Schéma simplifié des différentes transitions électroniques observables en luminescence dans un semiconducteur.

des niveaux de défauts ou d'impuretés dans le gap : ce sont des transitions extrinsèques. Ces transitions peuvent être de différentes natures (Fig. 1.16) : transition entre la bande de conduction et un niveau accepteur, entre un niveau donneur et la bande de valence, entre ces bandes et un niveau profond dans le gap ou encore entre un niveau donneur et un niveau accepteur (Donor-Acceptor Pair, DAP). Toutes ces transitions ont des particularités spectrales qui permettent, en principe, expérimentalement de les différencier les unes des autres. Comme ces transitions impliquent des niveaux de défauts ou d'impuretés, l'intensité des bandes de luminescence ou d'absorption sont très dépendantes de la pureté et du degré de perfection cristalline du matériau étudié.

Pour finir, des transitions excitoniques peuvent être observées dans certains semiconducteurs. Les excitons sont des paires électron-trou en interaction coulombienne ; ces pseudoparticules sont à l'origine de niveaux électroniques bien définis (les niveaux excitoniques). Les excitons seront détaillés dans la section 1.3.3. Ce type de transition joue un grand rôle dans cette étude car le hBN et les nanotubes de BN sont le siège d'effets excitoniques importants, comme on le présentera dans la section 1.4.2 décrivant les travaux théoriques démontrant ces effets et dans les Chapitres 3 et 4.

Pour illustrer ces différentes transitions optiques, on peut comparer sur la Fig. 1.17 les spectres de luminescence de deux échantillons de GaN synthétisés différemment [140]. La luminescence de l'échantillon 1 est dominée par des transitions excitoniques et a des bandes à plus basses énergies correspondant à des transitions DAP. L'échantillon 2 a en plus une bande de luminescence dans le jaune très intense, attribuée à des impuretés impliquant des niveaux profonds dans le gap.

#### 1.3.3 Les excitons

Les excitons sont des paires électron-trou en interaction coulombienne telle que cette paire forme une pseudoparticule. D'une manière simplifiée, on peut imaginer un exciton

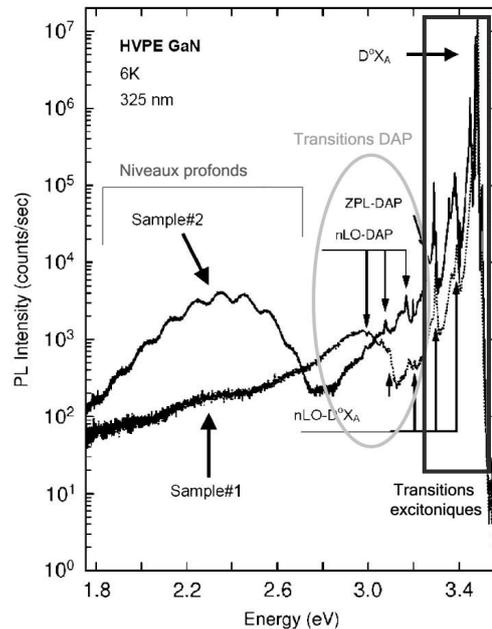


FIG. 1.17 – Spectres de photoluminescence de deux échantillons de GaN de puretés différentes [140].

comme un petit système hydrogénoïde avec un électron et un trou sur une orbite stable. Comme représenté sur la Fig. 1.18, il existe deux types d'excitons :

- Les excitons de Wannier : l'orbite a un rayon large, qui s'étend sur plusieurs distances interatomiques. L'électron et le trou peuvent se mouvoir librement dans tout le cristal. Ce sont des excitons délocalisés.
- Les excitons de Frenkel : le rayon de l'exciton est de l'ordre de la distance interatomique, c'est-à-dire que l'électron et le trou peuvent être localisés autour d'un atome. Les excitons de Frenkel sont beaucoup moins mobiles que les excitons de Wannier mais ils peuvent se déplacer dans le cristal par des sauts d'un site à l'autre.

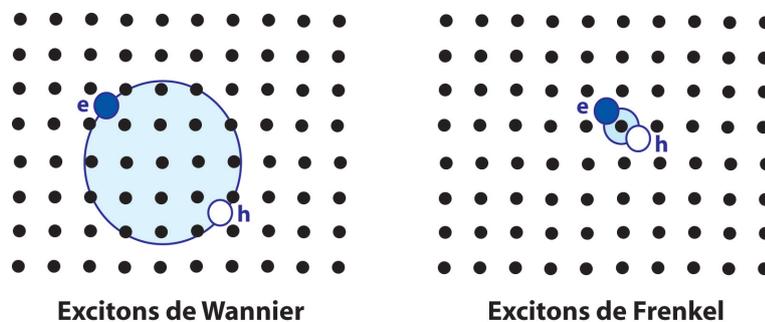


FIG. 1.18 – Schéma représentatif des excitons de Wannier et de Frenkel dans un cristal.

## 1.3 – Généralités sur les propriétés optiques des semiconducteurs à grand gap

### 1.3.3.1 Les excitons de Wannier

Les excitons de Wannier sont les plus courants dans les semiconducteurs classiques. Le modèle qui permet de décrire ce type d'excitons est le modèle de Bohr, dans lequel l'exciton est considéré comme un système hydrogénoïde similaire à un positronium. Dans ce modèle, l'électron et le trou se déplacent dans un milieu à grande constante diélectrique  $\epsilon_r$ . Ainsi, les niveaux de l'exciton sont caractérisés par le nombre quantique  $n$ , par leur énergie,  $E(n)$  et par le rayon de l'orbite,  $r_n$  :

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r} \frac{R_H}{n^2}$$

avec  $R_H$  la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène :  $R_H=13.6$  eV  
et  $\mu$  la masse effective de la paire électron-trou

$$r_n = \frac{\hbar^2 \epsilon_r}{\mu e^2} = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X$$

avec  $a_X$  le rayon de Bohr de l'exciton,  $a_H$  étant le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ( $5.29 \cdot 10^{-11}$  m).

On appelle énergie de liaison de l'exciton,  $E_b$ , la différence entre l'énergie du bas de la bande de conduction et l'énergie  $E(n)$  de l'exciton (Fig. 1.19). Les états excités de l'exciton ( $n>1$ ) ont des énergies de liaison inférieures à celle de l'état fondamental ( $n=1$ ) et ont donc des diamètres plus grands. Typiquement, les énergies de liaison pour des excitons de Wannier sont de l'ordre de la dizaine de meV. Ces excitons ne sont donc souvent observés qu'à basse température, c'est-à-dire quand  $E_b > k_B T$ ,  $k_B T$  étant de l'ordre de 25 meV à température ambiante.

Ce type d'exciton pouvant se déplacer dans tout le cristal est appelé exciton libre. Il peut aussi se piéger sur des sites particuliers tels que des défauts ou des impuretés. Dans ce cas, on l'appelle exciton lié et son énergie est plus basse que celle de l'exciton libre (son énergie de liaison est supérieure). Comme on peut le voir sur la Fig. 1.20 dans le cas du GaN [141], la structure excitonique d'un semiconducteur avec des excitons de Wannier présente très souvent à la fois des raies caractéristiques des excitons libres (X) et des excitons liés à des donneurs (Donor Bound Excitons, DBE) ou des accepteurs (Acceptor Bound Excitons, ABE).

### 1.3.3.2 Les excitons de Frenkel

Le modèle de Bohr décrit ci-dessus ne peut plus s'appliquer si le rayon de l'exciton devient comparable à la taille de la maille cristalline. Ce type d'exciton est formé dans les semiconducteurs à grand gap et à faible constante diélectrique. Comme représenté sur la Fig. 1.18, les excitons de Frenkel sont localisés autour d'un atome et à la limite peuvent être considérés comme un état excité de l'atome. Leurs énergies de liaison sont beaucoup plus grandes que celles des excitons de Wannier et se situent entre 0.1 eV et plusieurs eV. Ces excitons peuvent se propager dans le cristal en sautant d'un site à l'autre et, contrairement à la plupart des excitons de Wannier, leur énergie de liaison étant grande, ils sont observables à température ambiante ( $E_b \gg k_B T$ ).

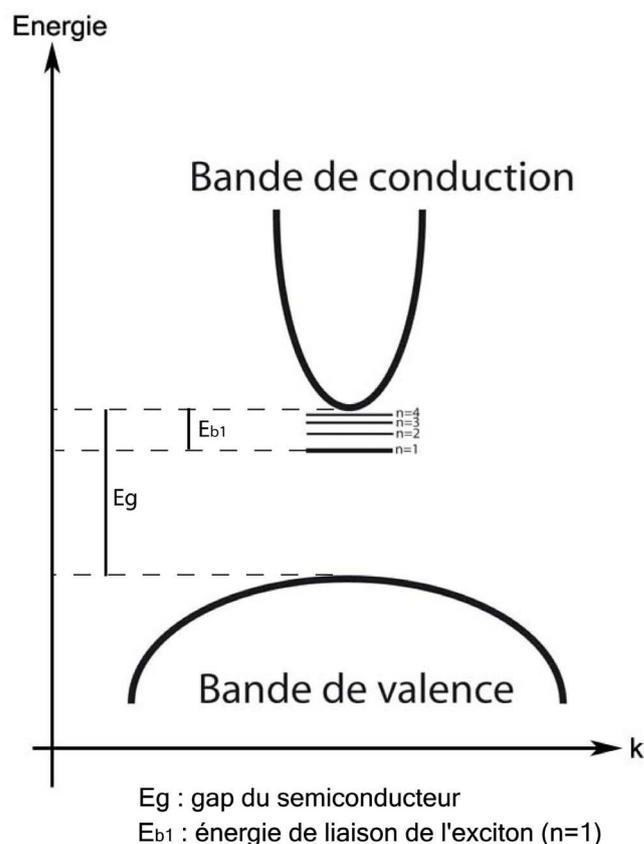


FIG. 1.19 – Schéma simplifié des états de l'excitons de Wannier

Au niveau expérimental, les excitons de Frenkel se distinguent notamment des excitons de Wannier sur les spectres d'absorption et d'émission par des largeurs à mi-hauteur plus grandes. Les excitons de Frenkel ont été observés essentiellement dans les cristaux de gaz rare, les halogénures d'alcalins ou dans les cristaux moléculaires [134, 136, 142]. Aucun modèle simple ne permet de représenter les excitons de Frenkel, comme le modèle de Bohr pour les excitons de Wannier. Les outils théoriques adéquats peuvent relever de la physique atomique et moléculaire, au moins autant que de la physique du solide.

Les excitons de Frenkel dans un cristal parfait étant déjà fortement localisés, ils peuvent également se piéger autour de défauts ou d'impuretés présents dans le cristal. Les excitons de Frenkel peuvent donc être, comme les excitons de Wannier, libres ou liés à des défauts ou des impuretés. Il existe par ailleurs d'autres types d'excitons de Frenkel que l'on appelle les excitons autopiégés.

### 1.3.3.3 Les excitons autopiégés

Les excitons autopiégés (self-trapped excitons, STE) sont formés à partir de la déformation d'un exciton "libre" de Frenkel. Le couplage entre le réseau et l'exciton étant fort pour les excitons de Frenkel, l'exciton sera facilement affecté par des charges, des

### 1.3 – Généralités sur les propriétés optiques des semiconducteurs à grand gap

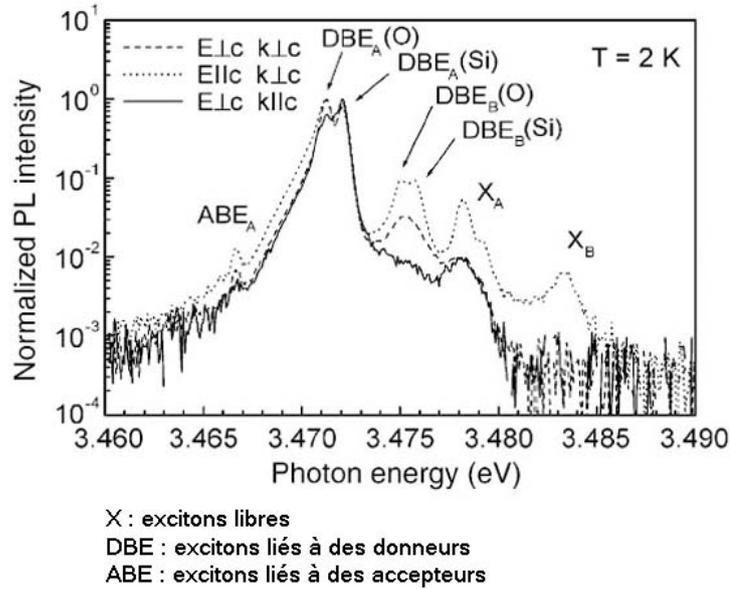


FIG. 1.20 – Spectres de photoluminescence du GaN non dopé [141].

contraintes ou des champs électriques locaux dans le réseau. L'autopiégeage des excitons correspond en fait à une distorsion locale du réseau induite par ces excitons fortement couplés au réseau. Les nouveaux états de l'exciton ainsi formés sont les excitons autopiégés [136, 142]. Le phénomène d'auto-piégeage sera discuté dans l'Annexe 4 et dans la partie discussion du Chapitre 3.

Les STE ont des énergies de liaisons très grandes et sont formés après la relaxation de l'exciton libre vers un niveau de plus basse énergie. Expérimentalement, ils sont caractérisés en luminescence par des émissions très larges et à des énergies inférieures à celles des excitons libres (Fig. 1.21) [143]. Des mesures spectroscopiques résolues en temps permettent souvent de mettre en évidence la formation des STE et le processus de relaxation à leur origine [142]. Par ailleurs, le couplage électron-phonon est souvent plus fort pour les STE que pour les excitons libres.

On peut représenter schématiquement la structure induisant la formation des excitons autopiégés : les niveaux de l'exciton libre et ceux des STE sont séparés par une barrière de potentiel plus ou moins haute selon le matériau (Fig. 1.22). Les cristaux unidimensionnels présentant des STE ont la plupart du temps une barrière de potentiel nulle, ce qui implique qu'on n'observe pas d'émission due aux excitons libres dans ces systèmes [135, 142].

#### 1.3.3.4 Exemples

Les semiconducteurs classiques III-V et II-VI ont pour la plupart des excitons de Wannier, avec des énergies de liaisons plus ou moins grandes, indépendamment de la nature de leur gap. Les caractéristiques de quelques uns de ces semiconducteurs sont résumées dans le Tableau 1.2 :

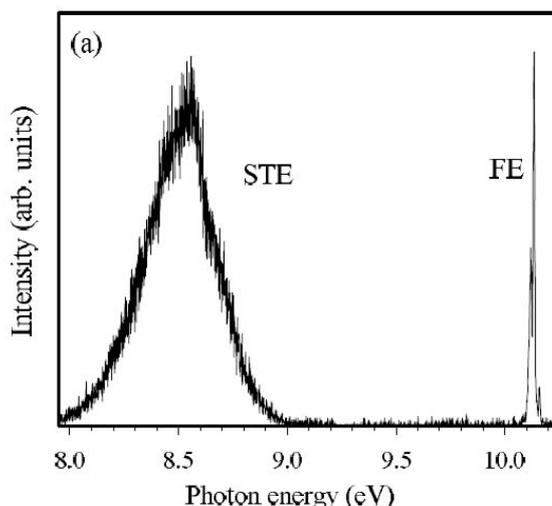


FIG. 1.21 – Spectre de photoluminescence du Krypton (FE : exciton libre) [143] - excitation : rayonnement synchrotron.

Cristal	Valeur du gap (eV)	Nature du gap	Energie de liaison de l'exciton (meV)
GaN	3.5	direct	23
ZnSe	2.8	direct	20
CdS	2.6	direct	28
GaAs	1.5	direct	4.2
InP	1.4	direct	4.8
GaP	2.4	indirect	3.5
Diamant	5.5	indirect	80
AlN	6.2	direct	80
cBN	6.4	indirect	80

TAB. 1.2 – Récapitulatif des valeurs des gaps et des énergies de liaison des excitons dans les semiconducteurs classiques [10, 132, 133].

## 1.4 Les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN

### 1.4.1 Contexte

L'étude des propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN s'inscrit dans une thématique de recherche axée sur l'observation et la compréhension des propriétés optiques des semiconducteurs à grand gap. En 2004, Watanabe *et al.* [7] ont pour la première fois mis en évidence qu'un monocristal de hBN émettait à 215 nm et de manière beaucoup plus intense que le diamant et le cBN. Suite à ces mesures, en 2006, les premiers calculs théoriques sur les propriétés d'absorption de hBN ont été réalisés et ont permis d'interpréter plus précisément ces résultats expérimentaux [1]. La même année, les premiers travaux théoriques sur les propriétés optiques des nanotubes de BN monofeuillet ont également été publiés [4, 5]. Ce sont notamment ces études qui ont été à l'origine de l'engouement

## 1.4 – Les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN

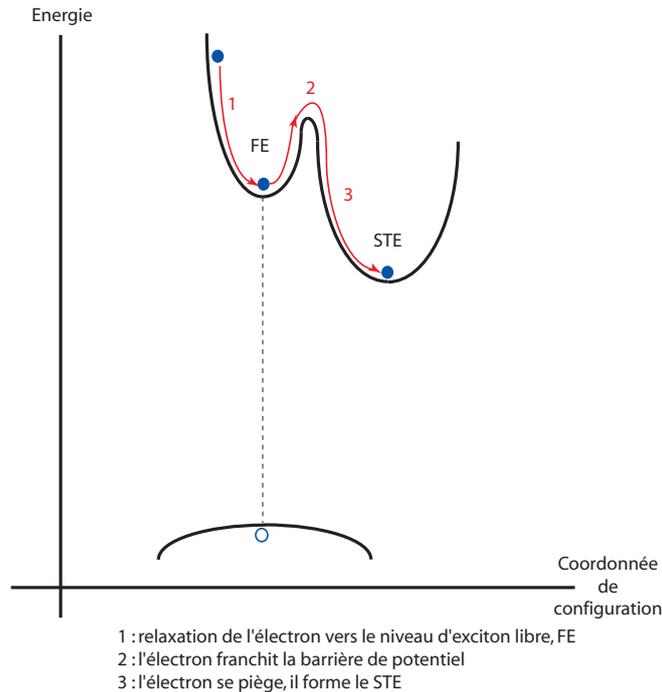


FIG. 1.22 – Schéma représentatif des niveaux d'excitons libres (FE) et STE.

pour les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN.

Alors que l'étude des propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN est assez récente du fait des méthodes de synthèse mal contrôlées jusqu'alors, les études sur les propriétés optiques d'autres semiconducteurs III-N, comme GaN par exemple, sont bien plus anciennes. Notre travail peut donc être mis en parallèle avec les premières études sur les nitrures qui avaient pour but d'observer expérimentalement les émissions lumineuses du bord de bande et des impuretés puis de comprendre leurs origines, par comparaison entre les calculs théoriques disponibles et les différentes mesures optiques réalisables.

### 1.4.2 La théorie : calculs de la structure électronique et des effets excitoniques

Avant de pouvoir interpréter des mesures optiques sur un semiconducteur, il faut connaître sa structure électronique et pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec des calculs. Au niveau théorique, les études consistent à calculer la constante diélectrique généralisée  $\epsilon(\omega)$ , où  $\omega$  est la fréquence du champ électromagnétique. Ces calculs permettent d'évaluer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , proportionnel à la partie imaginaire de  $\epsilon(\omega)$  [132, 144]. La modélisation des spectres de luminescence est beaucoup plus délicate, dans la mesure, en particulier, où il faudrait prendre en compte la relaxation à partir de l'état excité avant recombinaison.

### 1.4.2.1 hBN

En ce qui concerne le hBN, les premiers calculs de la structure de bande ont été publiés en 1972 par des calculs de type liaisons fortes (LCAO-Hückel) [145, 146]. Jusqu'en 1985, tous les calculs réalisés par cette méthode [145, 146, 147, 148] donnaient des valeurs du gap pour hBN très dépendantes du nombre de fonctions de base utilisées [149] et ne paraissaient donc pas très fiables quantitativement.

En 1985, Catellani *et al.* [150, 151] utilisent la méthode FLAPW pour calculer la structure de bandes du hBN. C'est une méthode *ab initio* "tout électron" (c'est-à-dire sans utilisation de pseudopotentiels) fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA). Avec cette méthode plus quantitative, la structure de bandes du hBN présente les caractéristiques d'un semiconducteur à gap indirect et de nouvelles bandes de conduction apparaissent. Le calcul donne une valeur du gap indirect égale à 3.9 eV et du premier gap direct égale à 4.3 eV. La méthode DFT-LDA ayant tendance à sous-estimer systématiquement les valeurs de gap, les auteurs ajoutent une correction de 1 eV aux valeurs calculées et concluent que le hBN est un semiconducteur à gap indirect d'une valeur d'environ 5 eV. De plus, ils interprètent les signaux en absorption optique observés expérimentalement dans les travaux précédents entre 1 et 5 eV à des transitions extrinsèques impliquant des niveaux de défauts ou d'impuretés [21].

Suite à ces travaux, d'autres calculs *ab initio* [152, 153, 154, 155] ont été publiés. Dans tous les cas, ces calculs n'utilisent aucun paramètre ajustable et permettent d'accéder aux propriétés de l'état fondamental des solides. Ainsi, la méthode DFT-LDA, la plus communément utilisée, permet de calculer avec une bonne précision les paramètres structuraux d'un solide, ses constantes d'élasticité, ses fréquences de phonons, la densité de charge des électrons de valence, etc, c'est-à-dire toutes les propriétés du solide reliées à l'état fondamental [156, 157]. Cependant, comme rappelé ci-dessus, les propriétés spectroscopiques, qui impliquent des états excités, ne sont pas calculées de façon satisfaisante par cette méthode. C'est pourquoi dès 1995, une théorie de quasiparticule, la méthode dite "GW", proposée en 1965 par Hedin [158], a été utilisée pour calculer la structure de bandes et les propriétés optiques du hBN [159] et des nanotubes de BN [160].

### La méthode GW

La méthode GW est une approximation qui prend en compte les effets à N corps dus aux interactions coulombiennes entre électrons. Dans le formalisme utilisé, on cherche à décrire le comportement d'une charge électronique test introduite dans le système. L'interaction coulombienne crée un trou autour de cet électron. Ainsi, à partir du système à N corps dans l'état fondamental, l'addition d'un électron crée un ensemble qu'on peut visualiser comme un "nuage" (Fig. 1.23). Ce "nuage" est constitué de l'électron et d'un trou de charge opposée et il se comporte comme une particule seule : c'est une quasiparticule. De plus, étant donné que le trou créé réduit la charge de la quasiparticule par rapport à un électron seul, l'interaction effective entre les quasiparticules est écrantée et est beaucoup plus faible que l'interaction coulombienne initiale,  $V$ , entre les électrons : c'est le potentiel d'interaction dynamiquement écranté ( $W$ ) (Fig. 1.23). Cette interaction peut s'écrire en fonction de l'interaction coulombienne initiale,  $V$ , et de la constante diélectrique du milieu,  $\epsilon(\omega)$  :

$$W(r, r', \omega) = \int \frac{V(r, r'', \omega)}{\epsilon(r, r'', \omega)} dr''$$

L'interaction dynamiquement écrantée étant suffisamment faible, les quasiparticules peuvent être considérées comme interagissant relativement faiblement, ce qui justifie un traitement en perturbation de l'interaction  $W$ . Le formalisme adéquat est un formalisme de fonctions de Green ( $G$ ). La détermination des énergies d'excitation revient à résoudre une équation semblable à une équation de Schrödinger où figure un potentiel effectif ("self-energy"),  $\Sigma$ , qui incorpore les effets d'échange et de corrélation. Dans l'approximation GW, l'opérateur  $\Sigma$  est défini à partir de la fonction de Green du système,  $G$ , et de l'interaction dynamiquement écrantée,  $W$ , d'où l'acronyme [135, 161] :

$$\Sigma(r, r', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int G(r, r', \omega + \omega') W(r, r', \omega') d\omega'$$

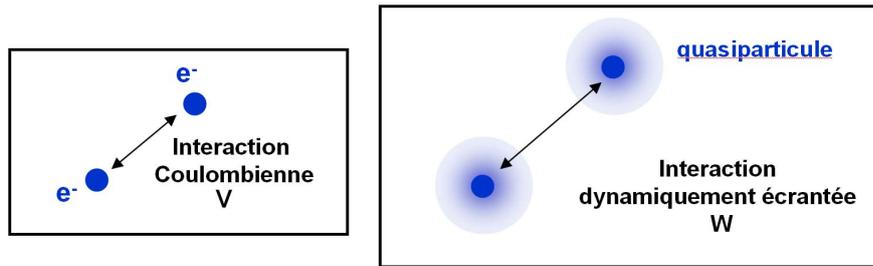


FIG. 1.23 – Schémas représentant deux électrons en interaction coulombienne  $V$  (gauche) et dans l'approximation de quasiparticules, en interaction dynamiquement écrantée  $W$  (droite).

Les premiers calculs sur hBN réalisés avec cette méthode ont été publiés par Blase *et al.* [159]. Cette étude a montré que le hBN est un semiconducteur à gap indirect avec une valeur du gap à 5.4 eV. Suite à ces calculs, en 2006, Arnaud *et al.* ont recalculé dans le cadre de l'approximation GW la structure de bandes du hBN puis ajouté des corrections pour prendre en compte les interactions électron-trou. En bon accord avec les calculs antérieurs, le gap indirect du hBN est estimé à 5.95 eV et le premier gap direct à 6.47 eV. On constate sur la Fig. 1.24 les différences sur la structure de bandes et sur les valeurs du gap de hBN entre la méthode DFT-LDA et celle corrigée grâce à l'approximation GW.

En plus des calculs de la structure de bandes dans l'approximation des quasiparticules, les auteurs ont pris en compte les interactions de paires électron-trou et calculé les spectres d'absorption du hBN avec et sans effets excitoniques (Fig. 1.25) [1]. C'est en comparant les spectres calculés avec des spectres expérimentaux [162] qu'ils ont démontré que le hBN, semiconducteur à gap indirect, est le siège d'effets excitoniques géants avec des excitons très localisés, de type Frenkel.

### Les effets excitoniques

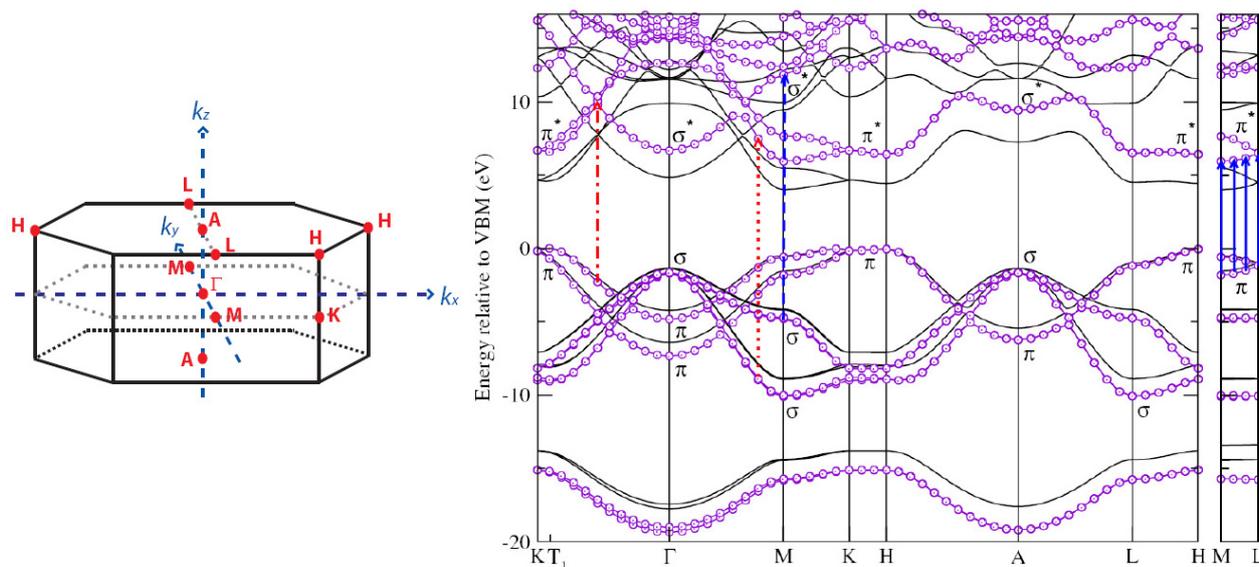


FIG. 1.24 – (gauche) Schéma de la zone de Brillouin pour la structure hexagonale du hBN et (droite) Structure de bandes du hBN calculé par la méthode DFT-LDA (trait plein) et par la méthode GW (boules mauves) [1].

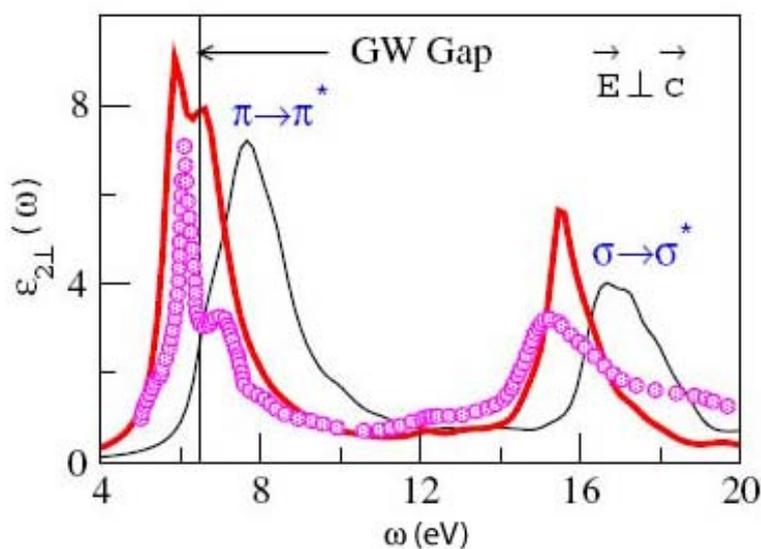


FIG. 1.25 – Comparaison des parties imaginaires de la constante diélectrique de hBN mesurées expérimentalement [162] et calculées avec et sans effets excitoniques [1].

Etant donné leur structure et le caractère presque ionique de la liaison BN, on s'attend à de forts effets excitoniques dans les matériaux à base de BN [163]. Le calcul des énergies de liaison des excitons s'obtient par la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter, qui décrit le mouvement des paires électron-trou, après le calcul de la structure de bandes avec la méthode GW [161].

En ce qui concerne le matériau massif, Arnaud *et al.* [1] ont ainsi calculé la partie

## 1.4 – Les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN

imaginaire de la constante diélectrique, en incluant les interactions de paires electron-trou [161, 164, 165]. Le calcul du spectre d'absorption a ensuite été obtenu à partir de la partie imaginaire de  $\epsilon(\omega)$ . Les effets excitoniques trouvés sont inhabituellement forts puisque l'énergie de liaison calculée est de 0.72 eV (énergie calculée à partir du premier gap direct à 6.47 eV). Alors que le modèle de Wannier est le plus adapté pour représenter les effets excitoniques dans les semiconducteurs III-V, il ne peut pas s'appliquer au hBN dans la mesure où ce modèle requiert un matériau à forte constante diélectrique<sup>5</sup> et des bandes paraboliques et non-dégénérées. En effet, d'après ces calculs, les points  $k$  qui contribuent le plus aux raies excitoniques en absorption sont ceux dans des directions parallèles à l'axe  $c$  (direction HK), c'est-à-dire dans la zone où les bandes sont quasiment parallèles (Fig. 1.24). L'existence de ces bandes dispersant peu est par ailleurs reliée au caractère quasi bidimensionnel du hBN.

Afin de visualiser la localisation des excitons dans le hBN, les auteurs ont représenté la distribution d'un électron en interaction excitonique avec un trou fixé sur un atome d'azote, à l'énergie de l'exciton libre, 5.78 eV. Comme indiqué sur la Fig. 1.26, dans le plan des feuillets de BN, l'électron est délocalisé sur quelques atomes de bore avec une probabilité maximum sur les atomes de bore les plus proches de l'azote sur lequel le trou est localisé. De plus, si l'on regarde transversalement aux plans de BN, l'électron est confiné sur le feuillet contenant l'azote sur lequel le trou est localisé. Ce confinement semble cohérent avec le fait que l'écrantage est très faible selon l'axe  $c$  ( $\epsilon_{//}=2.98$ ). Ces calculs montrent donc que les excitons impliqués dans le hBN sont localisés (de type Frenkel) et que toute la force d'oscillateur est déplacée vers les transitions excitoniques. C'est ce travail théorique qui nous servira de base pour interpréter nos mesures optiques.

Il faut ajouter que très récemment Wirtz *et al.* ont publié un commentaire à ce premier article théorique [2, 3] : les auteurs présentent des résultats obtenus à partir des mêmes méthodes de calculs qui réajustent les énergies et les forces d'oscillateur des niveaux excitoniques présentés par Arnaud *et al.* [1]. Ces nouveaux calculs sont comparables à ceux de Arnaud *et al.* et montrent que les spectres d'absorption calculés sont constitués d'un seul pic excitonique dominant à 5.7 eV et d'excitons dits "noirs" (non radiatifs) à plus basse énergie. Ce travail sera discuté dans la dernière partie du Chapitre 3.

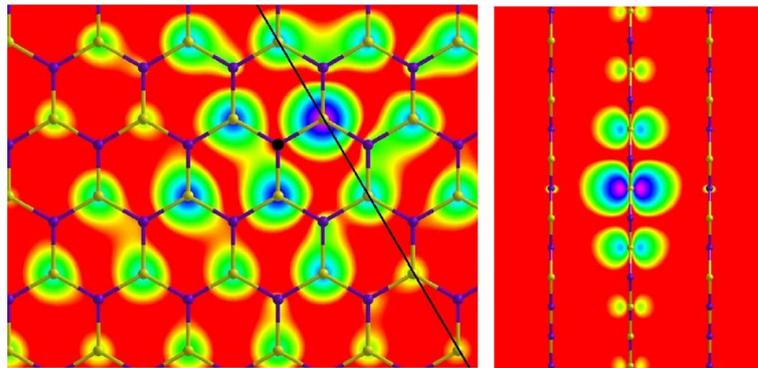


FIG. 1.26 – Représentation de la distribution spatiale de l'exciton à 5.78 eV dans hBN : le trou est positionné au dessus d'un atome d'azote [1].

<sup>5</sup>La constante diélectrique du hBN est estimée à 2.53 selon l'axe  $c$  et à 4.4 perpendiculairement à  $c$  [1].

En se basant sur ces travaux théoriques, on peut constater que même si les excitons dans le hBN ne sont pas des excitons de type Wannier, ils ne peuvent pas rigoureusement être considérés comme des excitons de Frenkel étant donné qu'ils sont délocalisés sur quelques atomes et pas sur un seul atome ou une seule molécule. Ce travail de thèse présentera les expériences qui nous ont permis de sonder ces transitions excitoniques et d'approfondir leur compréhension.

### 1.4.2.2 Les nanotubes de BN

En ce qui concerne les nanotubes de BN, la stabilité des nanotubes a tout d'abord été prédite par des calculs de type liaisons fortes en 1994 [48] avant même la synthèse de ces matériaux [48]. Peu après, Blase *et al.* [160] ont montré par la méthode GW que les nanotubes de BN sont tous semiconducteurs (autour de 4 eV) et que leur gap n'est pas très dépendant de leur diamètre, contrairement à ce qui est observé dans les nanotubes de carbone. D'après ces calculs, l'indépendance du gap avec le diamètre n'est plus valable pour des nanotubes de BN de petits diamètres ( $<0.95$  nm). Il est important de remarquer que tous les calculs sont réalisés sur des nanotubes monofeuillet de petit diamètre ( $<1$  nm) qui n'ont encore jamais pu être synthétisés. Dans ce travail de thèse, les mesures optiques ont été réalisées sur des nanotubes de BN multifeuillets de diamètre variable (entre 20 et 150 nm) et sur des nanotubes de BN monofeuillet de diamètre compris entre 1.4 et 2 nm. Ces calculs théoriques ne peuvent donc pas à ce jour être directement comparés aux expériences ; ils nous serviront de base pour interpréter nos mesures.

Il existe par ailleurs d'autres études dans lesquelles la structure électronique des nanotubes de BN est calculée par des méthodes DFT-LDA et quelques unes d'entre elles ont pour objectif de calculer les propriétés optiques des nanotubes de BN [4, 5, 166, 167, 168, 169, 170]. De la même manière que pour le hBN, les deux seules études comparables avec les mesures optiques sont celles de Park *et al.* [5] et Wirtz *et al.* [4] qui, comme dans le travail de Arnaud *et al.* sur hBN [1], utilisent la méthode GW puis ajoutent les effets excitoniques.

Dans ces deux études, les auteurs [4, 5] calculent respectivement la structure de bandes d'un nanotube de BN monofeuillet de petit diamètre (respectivement 0.28 nm et 0.65 nm) puis calculent leur coefficient d'absorption avec et sans effet excitonique (Fig. 1.27). Les résultats de ces travaux indiquent que les effets excitoniques dans les nanotubes de BN sont encore plus forts que dans les nanotubes de carbone et le hBN. Les énergies de liaison calculées pour ces excitons sont de l'ordre de 2 eV. Comme indiqué sur la Fig. 1.28, la comparaison avec les excitons dans les nanotubes de carbone montre bien leur forte localisation dans les nanotubes de BN. Même si ces calculs sont appliqués à des nanotubes monofeuillet de petit diamètre, ils fournissent des éléments théoriques qui, comme dans le hBN, montrent que les effets excitoniques sont extraordinairement forts et dominent les propriétés optiques des nanotubes de BN [4, 5].

### 1.4.3 Mesures expérimentales

Au niveau expérimental, les propriétés optiques du hBN ont été étudiées dès les années 70, par diverses méthodes telles que l'absorption optique, la réflectivité et la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons. Ce n'est qu'au cours des années 90 que les spectroscopies

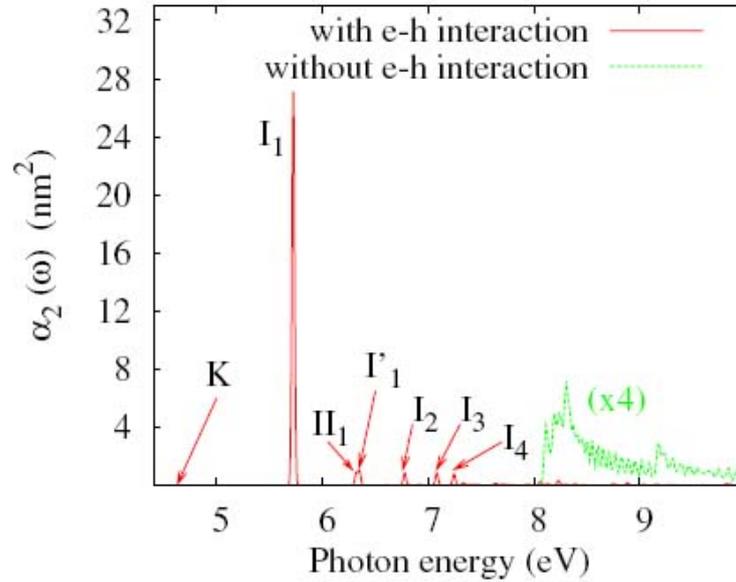


FIG. 1.27 – Spectre d’absorption d’un nanotube de BN monofeuillet (8,0) calculé avec et sans effet excitonique [5].

de luminescence ont été utilisées sur ce matériau. En ce qui concerne les nanotubes, les premières mesures optiques datent de 2004, ce qui montre la grande nouveauté du sujet [9]. La rareté et l’inhomogénéité des échantillons sont sûrement les raisons principales pour lesquelles ce type d’étude reste marginal. Nous présenterons tout d’abord l’état de l’art concernant les études expérimentales sur les propriétés optiques du hBN puis les quelques mesures reportées sur les nanotubes de BN.

### 1.4.3.1 hBN

Les premières mesures optiques sur du hBN apparaissent dès les années 50 avec des techniques de réflectivité, électroluminescence et photoluminescence équipées de systèmes de détection sensibles dans le visible-proche UV [171, 172, 173]. En 1976, Zunger *et al.* [147] publie une étude en absorption optique, réflectivité et photoconductivité réalisée sur des films de hBN synthétisés par CVD et d’épaisseur de l’ordre de 100 nm. Grâce aux spectres d’absorption optique et de photoconductivité, les auteurs donnent la première preuve expérimentale que le hBN est un semiconducteur à grand gap, avec un gap de l’ordre de 6 eV. Les spectres d’absorption montrent un maximum autour de 6.2 eV (200 nm) avec un épaulement à 5.8 eV (214 nm) alors que les spectres de photoconductivité montrent clairement un pic à 5.39 eV (230 nm). Il faut noter que l’excitation lumineuse utilisée pour la photoconductivité n’a pas permis de sonder le photocourant à des longueurs d’onde inférieures à 220 nm (à des énergies supérieures à 5.64 eV). A l’époque, les auteurs proposent une interprétation de ces spectres fondée sur des calculs théoriques de type liaisons fortes. A partir des spectres d’absorption, ils interprètent la transition à 5.8 eV comme la transition interbande directe et l’épaulement observé autour de 4 eV à des transitions sur des niveaux dans le gap.

Plusieurs études ont ensuite été publiées sur les propriétés optiques du hBN. Diverses

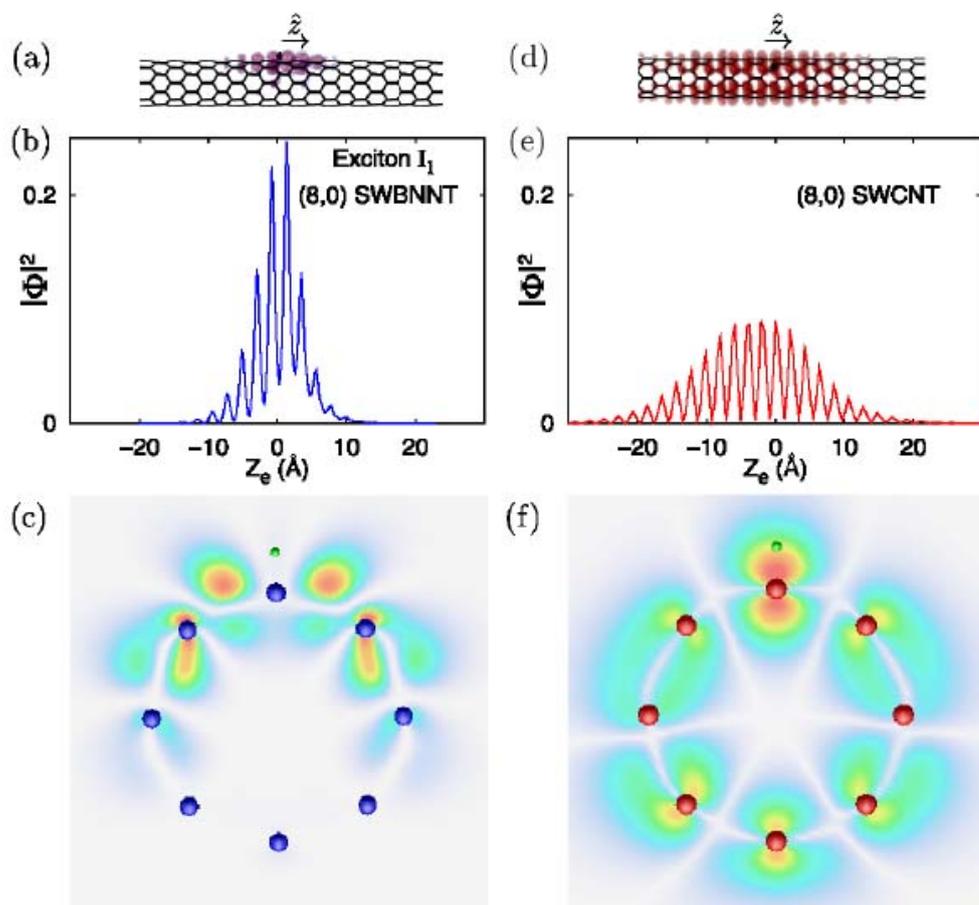


FIG. 1.28 – Représentation des fonctions d’onde de l’exciton de plus haute énergie dans un nanotube de BN monofeuillet (8,0) (gauche) et dans un nanotube de carbone monofeuillet (8,0) (droite) [5].

méthodes ont été utilisées pour sonder ces propriétés optiques et nous pouvons les classer en deux catégories : les méthodes donnant directement accès aux transitions optiques comme l’absorption optique, la photoluminescence et la cathodoluminescence et les méthodes donnant accès à la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  telles que la spectroscopie de perte d’énergie électronique, l’ellipsométrie ou la réflectivité. Ces deux catégories sont très différentes du point de vue optique puisque la première donne des informations directes sur les transitions optiques du matériau alors que la seconde donne des informations indirectes sur le coefficient d’absorption (dédit de la partie imaginaire de la constante diélectrique).

Parmi ces travaux, quelques résultats peuvent être mentionnés et notamment ceux obtenus par des méthodes optiques d’absorption ou de luminescence. Alors qu’il existe dès 1976 des études montrant expérimentalement que le hBN est un semiconducteur à grand gap avec des bandes d’absorption à des énergies supérieures à 5 eV [31, 147, 174], de nombreuses études récentes, notamment en luminescence, ont occulté ces premiers travaux. Etant donné les difficultés théoriques décrites précédemment pour estimer le gap du hBN et la disparité des données expérimentales dans la littérature, plusieurs équipes ont proposé des interprétations fausses ou erronées. Ainsi, les bandes de luminescence du

## 1.4 – Les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN

hBN observées autour de 4 eV ont souvent été associées à des transitions interbandes et corrélées au gap optique [29, 9, 175].

La première observation expérimentale d'émissions du hBN à des énergies supérieures à 5 eV est rapportée par Taylor *et al.* [6] en cathodoluminescence sur un film de hBN (800 nm d'épaisseur) déposé sur du silicium. Les auteurs observent des bandes d'émission à 4.9 eV (253 nm), 5.31 eV (233 nm) et 5.5 eV (225 nm) (Fig. 1.29) et font remarquer que ces bandes ne montrent pas de décalage en énergie avec la température (entre 4.2 K et 250 K). Ces résultats confirment donc les mesures d'absorption optique de Zunger *et al.* [147] montrant l'existence de transitions optiques dans l'UV (>5 eV) et également la faible dépendance en température du bord de bande. Par ailleurs, ils observent une bande autour de 4 eV avec des raies à 4.40 eV (282 nm), 3.84 eV (323 nm) et 3.40 eV (364 nm) qu'ils attribuent à des transitions sur des niveaux profonds dans le gap.

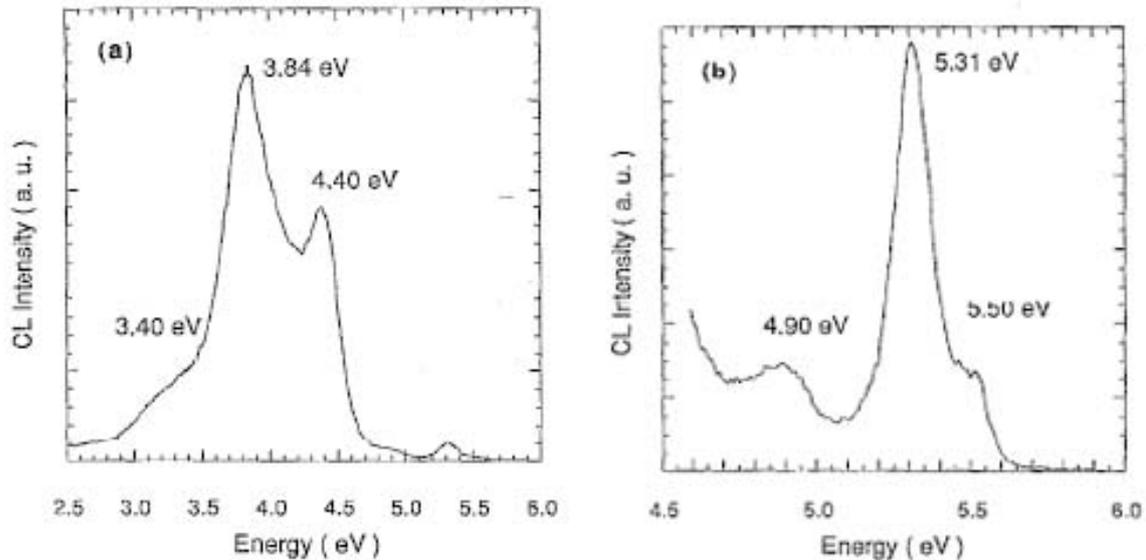


FIG. 1.29 – Spectres de cathodoluminescence d'un film de hBN : (a) spectre complet, (b) zoom sur la bande UV [6].

Par la suite, c'est en 2004 que d'autres mesures de cathodoluminescence sur du hBN sont publiées mais cette fois-ci sur un monocristal de hBN synthétisé par la méthode de gradient de température décrite précédemment [7]. Ces mesures relancent l'intérêt du hBN pour l'optoélectronique car elles montrent que le hBN est fortement luminescent à 215 nm (Fig. 1.30) et qu'il est même possible de le faire laser. Le rendement de luminescence de hBN apparaissant bien plus grand que le diamant et le cBN,<sup>6</sup> les auteurs affirment que cette forte luminescence est la preuve que le hBN est un matériau à gap direct. Pour confirmer leur interprétation, ils montrent les spectres d'absorption optique de ce même monocristal et affirment observer des raies caractéristiques d'absorption sur les niveaux quantifiés d'excitons de type Wannier. Au terme de cette étude, ils attribuent l'émission intense à 215 nm à la recombinaison de l'exciton de Wannier libre du hBN et ils estiment

<sup>6</sup>Le diamant et le cBN sont des semiconducteurs à gaps indirects égaux à 5.5 eV et 6.4 eV et présentant des excitons de type Wannier (Tableau 1.2).

le gap direct du hBN à 5.97 eV et l'énergie de liaison de cet exciton à 149 meV.<sup>7</sup>

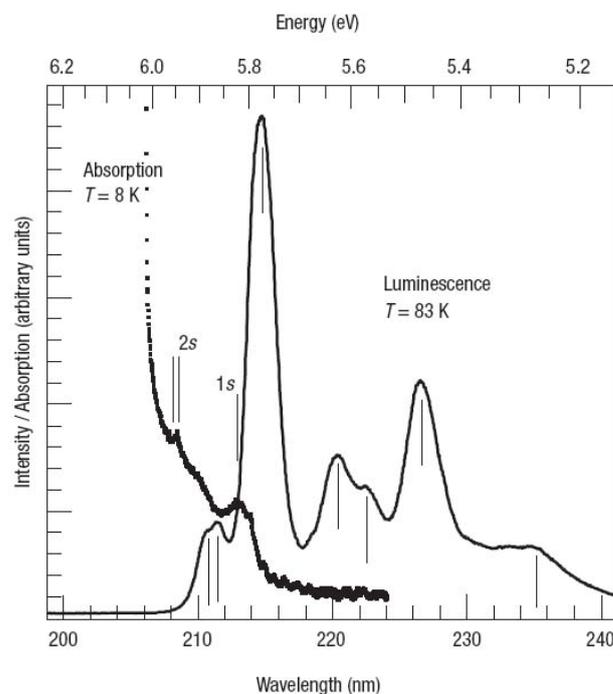


FIG. 1.30 – Spectres de cathodoluminescence et d'absorption optique d'un monocristal de hBN [7].

Au cours de cette thèse, d'autres mesures optiques ont été réalisées par cette même équipe sur des monocristaux de hBN. Les auteurs ont d'abord observé fin 2006 une modification de la bande excitonique suite à la déformation mécanique d'un monocristal : après avoir pressé un monocristal entre deux doigts sous atmosphère inerte, la bande de luminescence UV, observée à 215 nm dans un monocristal bien cristallisé, montre un maximum à 227 nm après déformation (Fig. 1.31). Ils attribuent ce décalage en énergie à la recombinaison d'excitons liés à des défauts structuraux introduits lors de la déformation mécanique, comme des fautes d'empilement ou des glissements de plans [176, 177]. Par ailleurs, ces auteurs ont très récemment mesuré les spectres de photoluminescence résolue en temps [178] pour un monocristal de hBN : ils observent que les temps de vie de la raie excitonique à 215 nm (70 ps) sont beaucoup plus courts que le temps de vie des bandes d'excitons liés apparaissant après déformation, à 227 nm et 220 nm (plusieurs ns). Ces travaux seront discutés dans le Chapitre 3, suite à la présentation de nos mesures optiques.

En ce qui concerne la bande de luminescence autour de 4 eV, les mêmes auteurs ont analysé en SIMS (spectrométrie de masse à ionisation secondaire) des monocristaux de hBN montrant des spectres de cathodoluminescence avec et sans émission à 4 eV. Ils constatent que le hBN montrant une bande à 4 eV intense a beaucoup plus d'impuretés de carbone et d'oxygène que celui qui ne luminesce pas à cette énergie. Cette bande est

<sup>7</sup>A cette époque, les calculs montrant que le hBN est un semiconducteur à gap indirect avec des excitons de type Frenkel ne sont pas encore publiés.

## 1.4 – Les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN

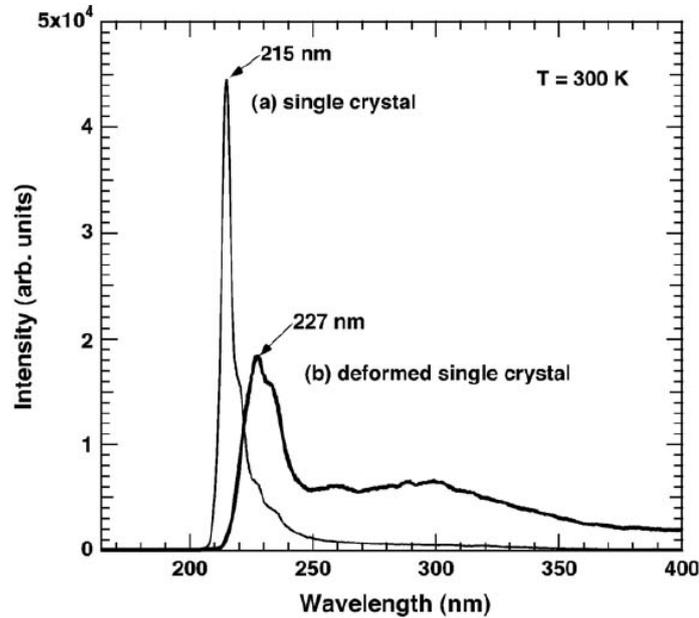


FIG. 1.31 – Spectres de cathodoluminescence d’un monocristal de hBN avant et après déformation mécanique [176].

également attribuée à des défauts ou des impuretés par d’autres équipes grâce, notamment, à des études de photoluminescence [179, 180, 181, 182, 183].

D’autres mesures optiques sur le hBN ont été réalisées par d’autres équipes et sont reportées dans le Tableau 1.3.

### 1.4.3.2 Les nanotubes de BN

Etant donné la rareté des échantillons de nanotubes de BN et la difficulté pour les purifier, il existe assez peu d’études expérimentales sur leurs propriétés optiques. Comme pour le hBN, les premiers travaux pour déterminer le gap des nanotubes de BN ont été réalisés en 2005 par spectroscopie de perte d’énergie des électrons (EELS) sur des nanotubes individuels. Ce travail a permis d’estimer le gap optique de nanotubes de BN monofeuillet, bifeuillets et trifeuillets à  $5.8 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$  [184]. Ces travaux ont été réalisés au cours de la thèse de Raul Arenal [77] en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides (LPS) à Orsay sur les nanotubes de BN synthétisés à l’Onera.

Les premières mesures de luminescence ont été réalisées en 2004 par l’équipe d’Alex Zettl sur un échantillon macroscopique de nanotubes de BN multifeuillets. Dans cette étude, les auteurs comparent les spectres de photoluminescence excités à 244 nm de nanotubes de BN et de nanotubes  $B_x C_y N_z$  multifeuillets synthétisés par la méthode carbothermique avec le spectre du hBN. Dans les trois échantillons, la même bande de luminescence autour de 4 eV est observée. A partir de mesures de temps de vie, ils attribuent cette émission à la transition interbande et évaluent donc le gap du hBN et des nanotubes de BN à environ 4 eV. Peu après, Zhi *et al.* [8] observent en cathodoluminescence sur des nanotubes de BN multifeuillets une bande d’émission très intense à 3.3 eV et un épaulement à 4.1 eV. Ils proposent le même type d’interprétation que dans l’étude précédente mais ils laissent

supposer que des transitions sur des niveaux de défauts peuvent aussi être responsables de ce genre d'émission.

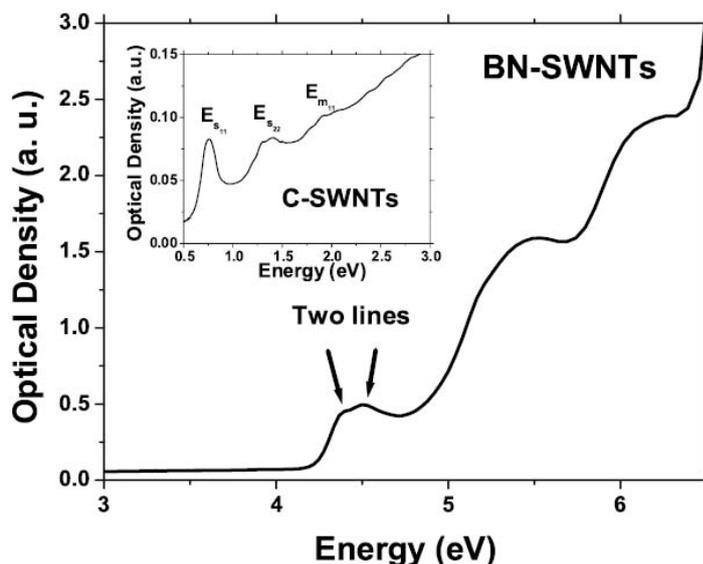


FIG. 1.32 – Spectre d'absorption de nanotubes de BN monofeuillet - encart : spectre d'absorption de nanotubes de carbone monofeuillet [185].

Les spectres d'absorption optique d'un échantillon macroscopique de nanotubes de BN monofeuillet sont présentés en 2005 par Lauret *et al.* [185]. Les spectres de ces nanotubes sont composés de trois bandes d'absorption à 4.45 eV, 5.5 eV et 6.2 eV (Fig. 1.32). Des interprétations sont proposées pour ces trois bandes : la bande à 4.45 eV est attribuée à l'absorption sur des excitons de grande énergie de liaison (Frenkel), celle à 5.5 eV à l'absorption entre des singularités de van Hove et celle à 6.2 eV à des transitions du hBN, présent en faible quantité dans l'échantillon. L'interprétation de ces spectres sera discutée dans les Chapitres 3, 4 et 5.

D'autres études portant sur les propriétés optiques des nanotubes de BN et de nanostructures de BN sont reportées dans le Tableau 1.3. Des techniques différentes de l'absorption optique et des spectroscopies de luminescence sont utilisées comme la spectroscopie EELS ou la spectroscopie et microscopie par effet tunnel (STS et STM).

## 1.5 Conclusion

Le hBN et les nanotubes de BN sont des matériaux semiconducteurs présentant une structure en feuillets. Cette structure particulière et le caractère quasi ionique de la liaison BN sont à l'origine de leurs propriétés mécanique, chimique et électronique décrites dans ce chapitre.

Les méthodes de synthèse de cristaux et de nanotubes sont encore assez mal maîtrisées dans le cas de hBN et des nanotubes de BN, au contraire de leurs homologues carbonés. En ce qui concerne les nanotubes de BN, les différents échantillons disponibles dans le monde sont inhomogènes au niveau de la qualité cristalline des tubes et de leurs pureté

## 1.5 – Conclusion

---

et concentration. Ces difficultés pour maîtriser la croissance sont en partie responsables de la rareté des travaux expérimentaux sur les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux.

Des calculs théoriques récents ont par ailleurs mis en évidence la particularité du hBN et des nanotubes par rapport aux autres semiconducteurs III-N : ils sont semiconducteurs à grand gap, autour de 6 eV, et sont le siège d'effets excitoniques très forts, avec des excitons localisés, de type Frenkel. Ces propriétés sont très prometteuses pour leur utilisation en optoélectronique comme source UV par exemple.

Echantillon	Méthodes expérimentales	Gap/Excitons/Impuretés	Remarques
Monocristal hBN[186] Poudres pressées hBN[17] Monocristal hBN[33] hBN[187] Poudres hBN[188]	Photoconductivité PL et PLE CL EELS pertes proches EELS pertes proches	Gap direct : 5.95 eV Gap quasi-direct : 5.96 eV Gap direct : 5.97 eV Gap : 5.9 eV Gap : 5.13 eV	Observation d'une bande d'impureté et d'un signal à 5.8 eV Comparaison avec cBN Comparaisons avec le cBN et le ZnO Discussion sur l'observation des excitons en EELS Bandes d'absorption entre 1 et 5 eV dues à des impuretés
BN pyrolytique[21] Polycristaux de hBN[147] hBN recristallisé[174]	Réflectivité optique Absorption optique Réflectivité optique Photoconductivité Absorption optique	Gap direct : 5.2 eV Gap direct : 5.8 eV Gap : 5.7 eV	Etude en fonction de la pression Comparaison avec AlN
Poudres hBN[175] Film hBN sur Si[29] Poudres hBN[9] Poudres hBN[189] Poudres hBN[190]	PL et PLE PL et PLE PL et TRPL PL et PLE PL, et PLE Absorption optique	Gap indirect : 4.02 eV Gap direct : 3.84 eV Gap indirect : 4.07 eV Bande d'impuretés à 4 eV Gap direct : 5.82 eV	
MWBNT[191] MWBNT[9] SWBNT[185] SW et MWBNT [184] MWBNT[116] MWBNT[192] MWBNT bambou[190] MWBNT[193] MWBNT[194]	STM et STS PL et TRPL Absorption optique EELS pertes proches EELS pertes proches STS PL et PLE Absorption optique CL STM Absorption optique	Gap : 4.8 eV Gap indirect : 4.02 eV Singularités de van Hove : 5.5 eV Excitons : 4.45 eV Gap indépendant de la géométrie : 5.8 eV Gap : 5.4 eV Gap : 4.9 eV Gap direct : 5.75 eV Gap direct : 5.38 eV Gap : 4.8-5 eV	Comparaison avec des nanotubes $B_xC_yN_z$ Observation de fortes répliques de phonons Bande d'émission dans le visible Etude isotopique : $^{10}B$ et $^{11}B$ Bande d'impuretés à 3.4 eV
Coques de BN[195] Whiskers de BN[196] Nanostructures de BN[197] Nanofils de BN[59]	PL STM CL PL CL	Bande d'impuretés : 3.7 eV Gap : 5.4 eV Bande d'impuretés : 3.8 eV Bande d'impuretés : 3.8 eV	Observation de 2 bandes d'émission : 5.4 et 4 eV Observation de la saturation de la bande à 3.8 eV

TAB. 1.3 – Tableau présentant des travaux expérimentaux sur les propriétés optiques du hBN (haut), des nanotubes de BN (milieu) et des nanostructures de BN (bas).

# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

Au cours de cette thèse, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour connaître la structure cristalline et les propriétés physiques des cristaux de hBN et des nanotubes de BN. Certaines ont été développées pour sonder spécifiquement leurs propriétés optiques. Nous présenterons d'abord les méthodes de microscopie électronique qui ont servi à observer et analyser la structure des matériaux. Nous décrirons, dans un deuxième temps, les techniques de spectroscopie optique utilisées et les développements expérimentaux réalisés, en particulier la photoluminescence dans l'ultra-violet.

### 2.1 La microscopie électronique

L'observation d'objets de taille nanométrique n'est pas possible par la méthode de microscopie optique traditionnelle. Cette dernière permet des grossissements  $\times 1000$  qui autorisent la visualisation d'objets de l'ordre du micron ou, au mieux, du dixième de micron. Pour observer des nanotubes de 1 nm de diamètre, il faut des radiations qui possèdent des longueurs d'onde de l'ordre de la dimension de l'objet ou inférieures à celle-ci. La microscopie électronique est donc adaptée à leur observation puisque l'énergie du faisceau d'électrons est de plusieurs keV ( $< 0.1$  nm).

Dans ce travail de thèse, deux techniques de microscopie électronique ont été utilisées pour étudier la géométrie et la structure des nanotubes de BN et du cristal massif hBN : la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

#### 2.1.1 La microscopie électronique en transmission (MET)

Le principe de la microscopie MET est analogue à celui de la microscopie optique excepté que la manière d'obtenir l'image et la nature de l'image obtenue sont différentes. Alors qu'un microscope optique utilise des photons et collecte la lumière grâce à des lentilles et des optiques classiques, la microscopie MET excite l'objet à l'aide d'un faisceau d'électrons. Le faisceau incident traverse l'échantillon et l'image MET de l'objet est issue du faisceau d'électrons transmis par cet échantillon : l'image obtenue représente la projection de cet objet. L'excitation en MET étant constituée d'électrons et non de photons, des technologies particulières sont requises : à la place d'optiques classiques (par exemple en

verre), des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour orienter et focaliser le faisceau d'électrons et tout le système est maintenu dans un vide secondaire (environ  $10^{-7}$  Torr).

### 2.1.1.1 Principe du MET

La Fig. 2.1 présente le schéma d'un microscope électronique en transmission. Un MET est composé d'une colonne sous vide dans laquelle des lentilles électromagnétiques orientent le faisceau d'électrons pour former l'image de l'objet traversé. Pour comprendre la formation d'une image MET, on peut suivre le cheminement des électrons permettant de créer cette image :

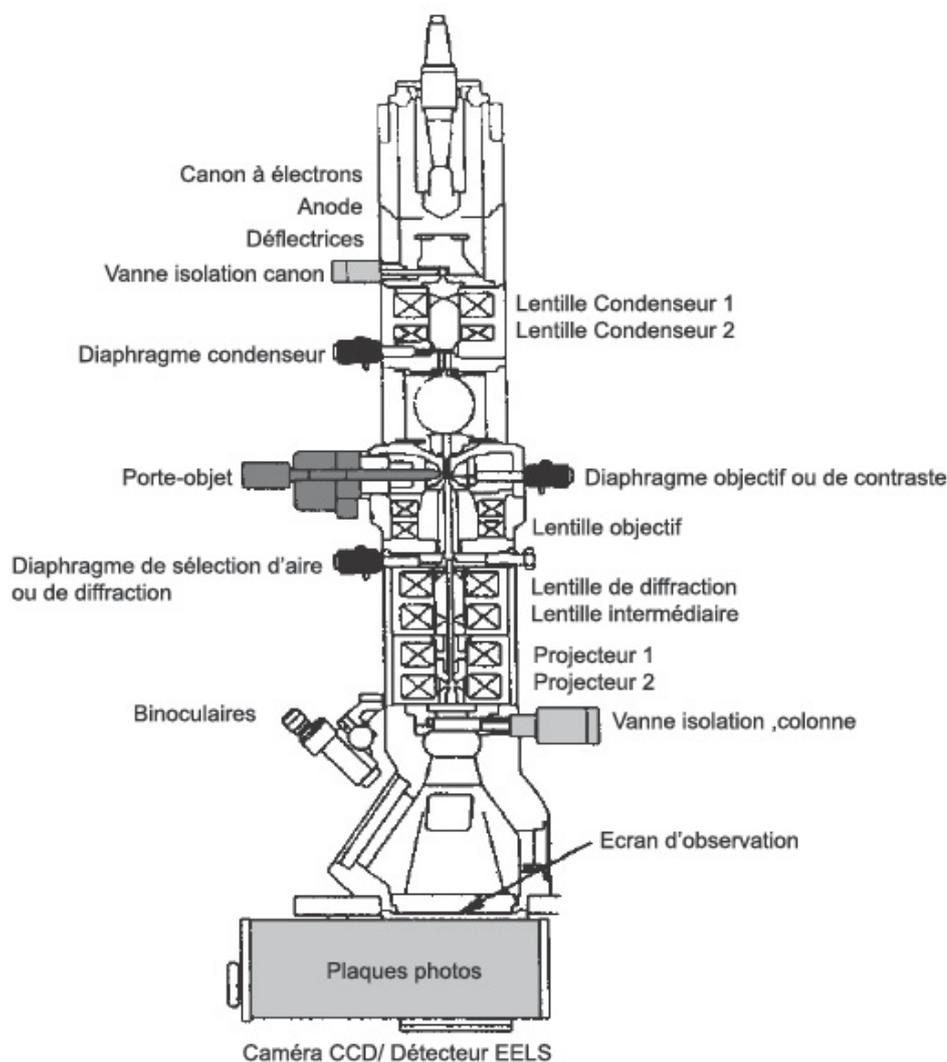


FIG. 2.1 – Schéma d'un microscope électronique en transmission [66].

## 2.1 – La microscopie électronique

---

### Le faisceau d'électrons

Le faisceau d'électrons est généré en haut de la colonne par un canon à électrons. Il existe deux types de canons : les canons thermoélectroniques et les canons à émission de champ (Field Emission Gun, FEG). La majeure partie des observations MET au cours de cette thèse a été réalisée avec un canon thermoélectronique constitué d'un filament de  $\text{LaB}_6$ .

- Dans un canon thermoélectronique, les électrons sont issus d'un filament porté à haute tension et chauffé à environ  $2000^\circ\text{C}$ . Les électrons sont émis au bout de la pointe du filament (la cathode) et sont ensuite attirés vers une anode. Entre le filament et l'anode, un "Wehnelt", qui possède un potentiel plus négatif que la cathode, permet de contrôler l'émission du canon : les électrons sont ainsi focalisés entre la cathode et l'anode (cross-over). C'est ce point précis qui joue le rôle de source d'électrons pour le reste du microscope. Le filament chauffé peut être du tungstène (W), de l'hexaborure de cerium ( $\text{CeB}_6$ ) ou de l'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ).
- Dans un canon à émission de champ (FEG), les électrons sont extraits d'un filament très pointu par le principe de l'émission de champ : c'est la force d'extraction du champ électrique appliqué entre le filament et l'anode qui permet, par effet tunnel, d'extraire des électrons. Un FEG est constitué d'un petit cristal de tungstène (W) en forme d'aiguille qui est porté à une tension d'extraction élevée (entre 2 et 7 kV). Les FEG sont parfois appelés source froide car leur principe de fonctionnement ne requiert pas nécessairement de chauffer le filament pour en extraire les électrons. Ces sources d'électrons sont de plus en plus utilisées en microscopie électronique car leur brillance et leur cohérence sont bien meilleures que celles d'un canon thermoélectronique. Dans notre étude, les sources FEG ont été peu utilisées car elles ont tendance à endommager les nanotubes, notamment en mode haute résolution. Des dégâts d'irradiation sur les nanotubes de BN monofeuillet ont été observés au cours de la thèse de Raul Arenal [77], induits par le faisceau d'électrons dans un MET .

### Les lentilles électromagnétiques

Le faisceau d'électrons issu du canon passe ensuite à travers une lentille électromagnétique, appelée lentille condenseur, qui permet de projeter l'image de la source sur l'échantillon. Juste en dessous de cette lentille, un diaphragme (le diaphragme condenseur) permet, selon son ouverture, de régler la zone et l'angle d'illumination sur l'échantillon.

Le faisceau d'électrons ainsi projeté traverse ensuite l'échantillon et passe par la lentille objectif. Cette lentille électromagnétique permet un premier grandissement de l'objet. Ses plans focaux et son plan image sont globalement fixés dans la colonne. Le diaphragme objectif est placé dans son plan focal image et le diaphragme de sélection d'aire est placé dans son plan image. Les lentilles étant fixes dans la colonne, la position en hauteur de l'échantillon est ajustée manuellement pour qu'il se trouve dans le plan focal objet de la lentille objectif.

Grâce à cette configuration du MET, il est possible non seulement d'observer l'image de la zone illuminée mais aussi sa diffraction associée, simplement en changeant l'excitation de la lentille objectif (Fig. 2.2). Pour obtenir l'image de l'objet, on projette sur l'écran le

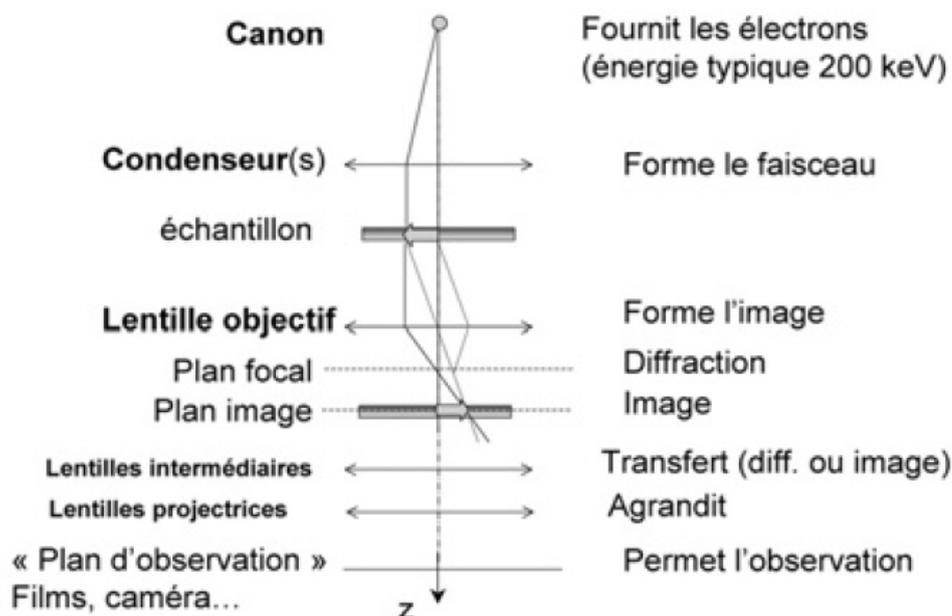


FIG. 2.2 – Schéma du trajet du faisceau d'électrons en MET en mode imagerie et en mode diffraction [198].

plan image de la lentille objectif; pour obtenir son cliché de diffraction, on projette son plan focal image.

Il faut noter que, comme en microscopie optique, des aberrations sont introduites par les lentilles au fur et à mesure du trajet du faisceau d'électrons. Pour corriger l'astigmatisme, des défecteurs sont placés après chaque lentille et il existe des microscopes équipés de correcteurs d'aberrations sphériques.

### La formation de l'image

L'image formée après passage dans la lentille objectif est ensuite projetée sur un écran d'observation grâce à des lentilles de projection (projecteurs) (Fig. 2.1). La zone d'observation de l'image à l'oeil est un écran fluorescent sensible aux électrons. L'image peut être observée directement sur cet écran, à travers une binoculaire ou *via* une caméra. La mise au point de l'image finale est réglée par le courant injecté dans la lentille objectif.

#### 2.1.1.2 Imagerie MET : la haute résolution (HRMET)

Dans les microscopes électroniques en transmission, les longueurs d'onde des électrons générés par le canon sont très inférieures aux distances interatomiques (tension d'accélération entre 200 et 400 keV). Il est donc possible en MET d'imager à l'échelle atomique la structure cristalline d'un objet.

L'image haute résolution est formée par l'interférence de tous les faisceaux transmis par l'échantillon et sélectionnés par le diaphragme objectif. Ces faisceaux sont issus de l'interaction entre l'objet et les électrons incidents : lorsque le cristal est bien orienté par rapport au faisceau incident, les électrons traversant l'échantillon sont canalisés par

## 2.1 – La microscopie électronique

---

les colonnes d'atomes de l'objet et l'image finale obtenue peut être reliée à la projection de ces colonnes atomiques. L'image formée montre un contraste (contraste de phase) qui correspond aux périodicités et aux symétries de la structure cristalline. Le contraste observé dépend de l'interaction électron-matière et du transfert de l'information par le système optique du microscope [41, 77, 199].

Dans le cas des matériaux à base d'éléments légers comme le carbone, le bore ou l'azote, on observe dans les conditions de haute résolution un contraste noir. Ainsi, comme pour les nanotubes de carbone [41], l'image MET d'un nanotube de BN déposé sur un support montre une succession de traits noirs parallèles correspondant à la projection des atomes du tube tangents au faisceau d'électrons. La distance entre ces traits est égale à la distance entre les feuillets du tube, soit 0.34 nm. Les images HRMET montrent donc clairement le nombre de feuillets d'un nanotube (Fig. 2.3).

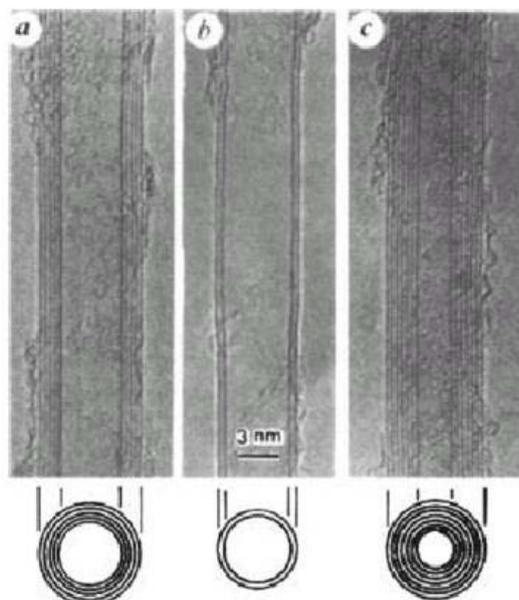


FIG. 2.3 – Images HRMET de nanotubes de carbone multifeuillets [40].

### 2.1.1.3 La diffraction électronique

Comme nous l'avons expliqué ci-dessus, il est possible dans un MET d'observer le cliché de diffraction d'un échantillon. Un tel cliché est dit en "axe de zone" lorsque le cristal est orienté de telle manière que la direction du faisceau incident soit perpendiculaire aux plans du réseau réciproque. Il est possible de faire diffracter une zone précise de l'échantillon en sélectionnant la zone avec le diaphragme de sélection d'aire (placé dans le plan image de la lentille objectif).

Dans le cas d'un cristal de hBN, les clichés de diffraction permettent de vérifier l'orientation du cristal. Comme sur le cliché que nous avons enregistré sur un microcristal de hBN présenté sur la Fig. 2.4, on retrouve la structure hexagonale dans le plan des feuillets lorsque le cristal est en axe de zone (0001).<sup>1</sup> Il est également possible d'étudier l'orienta-

---

<sup>1</sup>L'axe de zone (0001) est atteint lorsque le faisceau d'électrons est perpendiculaire aux plans des

tion des défauts dans un cristal grâce aux méthodes de champ clair et de champ sombre dérivées de la diffraction électronique.

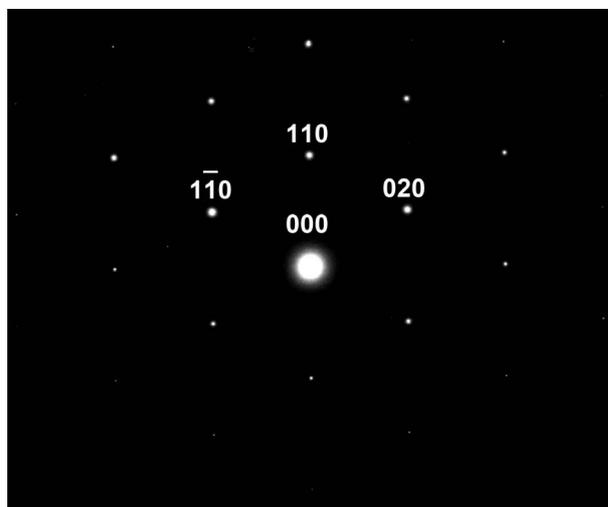


FIG. 2.4 – Cliché de diffraction d'une cristallite de hBN : axe de zone (0001).

### Le champ clair et le champ sombre : imager les défauts cristallins

Les images en champ clair ou en champ sombre sont obtenues en mode imagerie, après avoir placé un diaphragme objectif (dans le plan focal image de la lentille objectif) autour d'une tache de diffraction observée sur le cliché de diffraction. L'image en champ clair est l'image pour laquelle le faisceau transmis est sélectionné ; les faisceaux diffractés sont donc arrêtés. L'image en champ sombre est l'image correspondant à la sélection d'un faisceau diffracté (Fig. 2.5).

- En champ clair (Fig. 2.5(a)), le cliché de diffraction montre un cristal en axe de zone avec plusieurs faisceaux diffractés de forte intensité. On centre le diaphragme objectif sur le faisceau transmis et on observe l'image de l'objet dans le plan image de la lentille objectif. Dans ce cas, un défaut diffractant apparaît sombre sur un fond clair. Le fond clair correspond à l'intensité transmise par l'échantillon.
- En champ sombre (Fig. 2.5(b)), on dévie le faisceau d'électrons grâce aux lentilles défectrices pour qu'un faisceau diffracté de l'échantillon soit placé au centre du cliché de diffraction. Le diaphragme objectif est alors centré autour de cette tache de diffraction et l'image obtenue est l'image en champ sombre. Dans ce cas, le défaut diffractant se retrouve illuminé sur un fond noir correspondant au reste du cristal qui ne diffracte pas dans cette direction.

C'est ce genre d'images qui permet d'observer et d'étudier les défauts dans les cristaux [41, 199] et notamment les dislocations<sup>2</sup>. La déformation de la maille cristalline autour de feuillets.

---

<sup>2</sup>Les dislocations sont des distorsions de la maille cristalline autour d'un défaut correspondant à l'arrêt d'un plan du réseau.

## 2.1 – La microscopie électronique

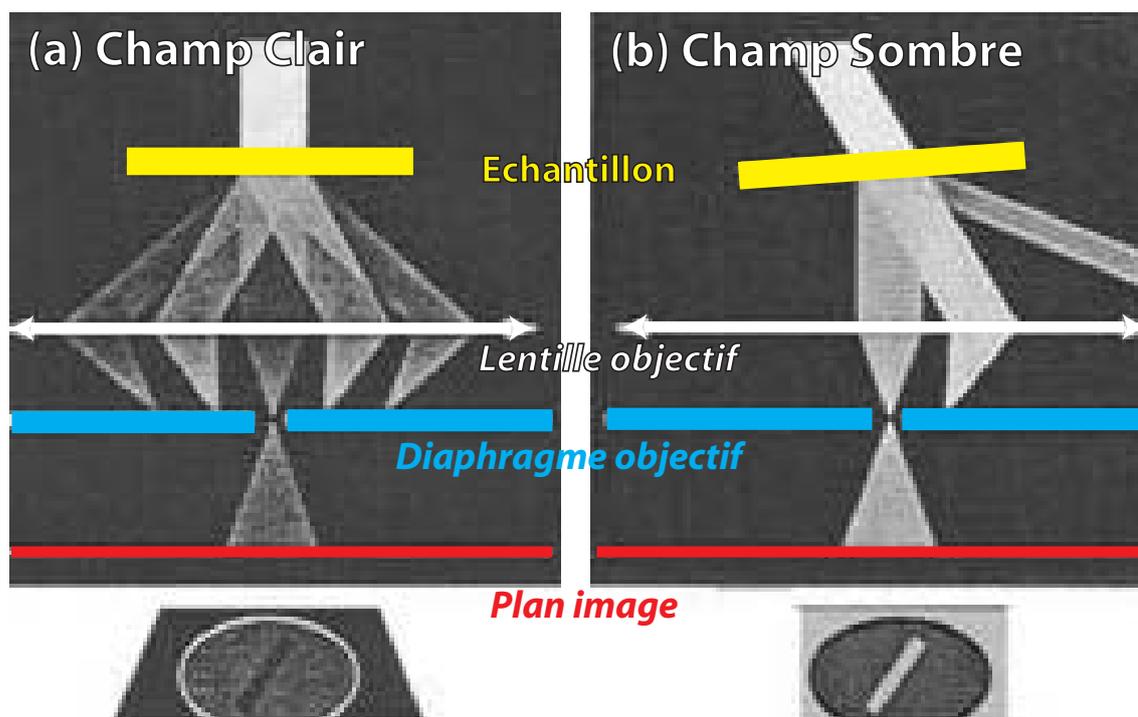


FIG. 2.5 – Schéma de principe pour obtenir une image en champ clair (gauche) et en champ sombre (droite) - <http://www.cemes.fr/microscopie/>.

la dislocation induit des changements dans les conditions de diffraction des plans autour du coeur de la dislocation et donc un changement de contraste.

La microscopie électronique en transmission est donc une technique nécessaire pour visualiser les nano-objets et les cristaux de fine épaisseur.<sup>3</sup> Son principe permet également d'étudier la structure cristalline des ces matériaux. Au cours de cette thèse, le MET a été utilisé pour caractériser les échantillons de nanotubes de BN et les microcristaux de hBN (taille et géométrie des nanotubes, défauts structuraux, etc). Le principal microscope utilisé est un MET de la compagnie FEI à canon thermoélectronique, de type CM20, fonctionnant à 200 keV.

Dans le cas de matériaux trop épais pour pouvoir être analysés en MET, c'est la microscopie électronique à balayage qui peut être utilisée pour visualiser les échantillons et qui peut fournir des informations très complémentaires.

### 2.1.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) fonctionne de la même manière qu'un MET excepté que le faisceau d'électrons est balayé au lieu d'être statique. Un MEB est une colonne sous vide constituée d'un canon à électrons (source d'électrons), d'une lentille électromagnétique (pour focaliser le faisceau d'électrons), d'un diaphragme et de déflecteurs (pour corriger les aberrations et balayer le faisceau). Généralement, l'énergie

<sup>3</sup>En MET, les échantillons doivent être suffisamment fins pour que le faisceau d'électrons puisse être transmis.

des faisceaux d'électrons des MEB est entre 1 keV et 40 keV. Les résolutions spatiales des images MEB sont au mieux de quelques nanomètres pour des sources FEG et de 50 à 100 nm pour des sources thermoélectroniques.

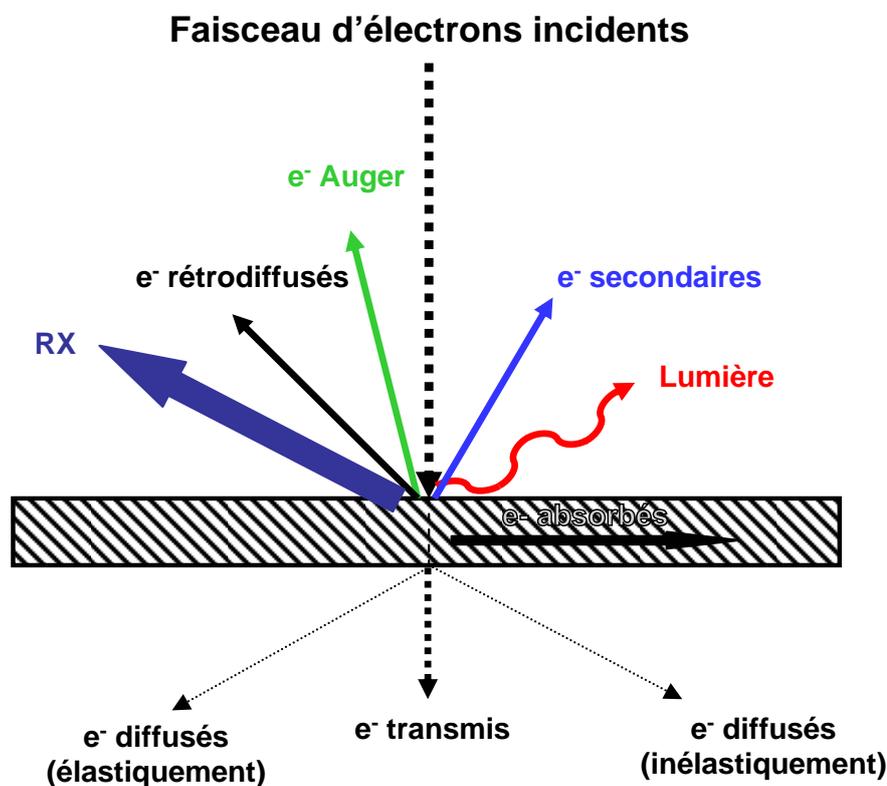


FIG. 2.6 – Schéma des différentes radiations induites par l'interaction électron-matière dans un microscope électronique.

Les images obtenues en MEB sont très différentes des images MET : l'information donnée par l'image MEB dépend de la radiation analysée pour faire l'image. Le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon et constitue donc un petit volume qui interagit avec l'échantillon. Cette interaction électron-matière produit différentes radiations émanant simultanément de l'échantillon et qui peuvent être représentées sur la Fig. 2.6. Etant donné qu'il existe des détecteurs pour chacune de ces radiations, il est possible d'enregistrer des images en fonction de l'une ou l'autre et donc de collecter diverses informations sur l'échantillon.

Au cours de cette thèse, nous avons enregistré deux types d'images : avec un détecteur d'électrons secondaires (image en électrons secondaires, SE) et en détectant la lumière émise par l'échantillon (image de cathodoluminescence, CL). Les électrons secondaires correspondent à des électrons peu liés qui sont arrachés de la bande de conduction suite à l'interaction avec les électrons incidents. Ils sont émis sur une profondeur de quelques nanomètres et donnent donc des informations sur la topographie de l'échantillon. Le contraste de ces images est légèrement lié aux numéros atomiques de l'échantillon sondé et donc au nombre d'électrons secondaires arrachés. Le nitrure de bore étant constitué d'atomes légers, le contraste en imagerie d'électrons secondaires est assez faible, comme on peut le

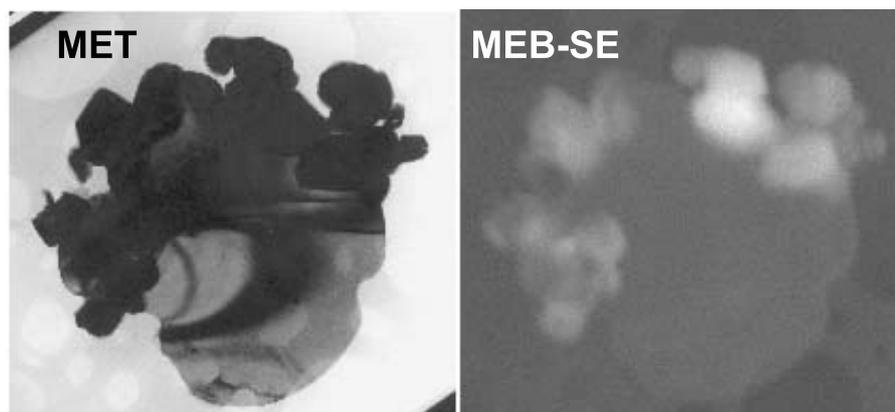


FIG. 2.7 – Comparaison d'un image MET d'un cristal de hBN et de l'image MEB en électrons secondaires de ce même cristal.

voir sur la Fig. 2.7 comparant les images MET et MEB que nous avons enregistrées sur un cristal de hBN.

## 2.2 Les méthodes spectroscopiques

Dans ce travail de thèse, les spectroscopies optiques utilisées pour sonder les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN sont l'absorption optique, la spectroscopie de luminescence et la spectroscopie d'excitation. Les principes physiques à l'origine de ces spectroscopies ont été décrites dans le Chapitre 1.

### 2.2.1 L'absorption optique

Le schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption est représenté sur la Fig. 2.8. L'appareil utilisé au cours de cette thèse est un spectrophotomètre commercial (Perkin Elmer) fonctionnant entre 190 nm et 900 nm. Les mesures d'absorption ont été réalisées sur des échantillons en poudre déposés sur des lames de silice fondue (suprasil) transparentes dans ce domaine spectral.

L'avantage de l'absorption optique est la simplicité d'utilisation du système expérimental. Un problème important que nous avons rencontré est lié au manque de reproductibilité des mesures du fait de la nature des échantillons. Comme l'épaisseur et la concentration des dépôts analysés en absorption sont difficiles à quantifier, la comparaison quantitative des intensités des bandes d'absorption n'a pas été possible. En effet, selon l'épaisseur du dépôt et sa date de préparation [128, 200], les spectres d'absorption montrent des bandes plus ou moins intenses.

Les spectres d'absorption optique ont donc été mesurés sur tous les échantillons étudiés mais n'ont pu être corrélés que qualitativement avec les spectres de luminescence.

### 2.2.2 La cathodoluminescence

La spectroscopie de cathodoluminescence (CL) consiste à mesurer la lumière émise après excitation du semiconducteur par un faisceau d'électrons. Cette technique est clas-

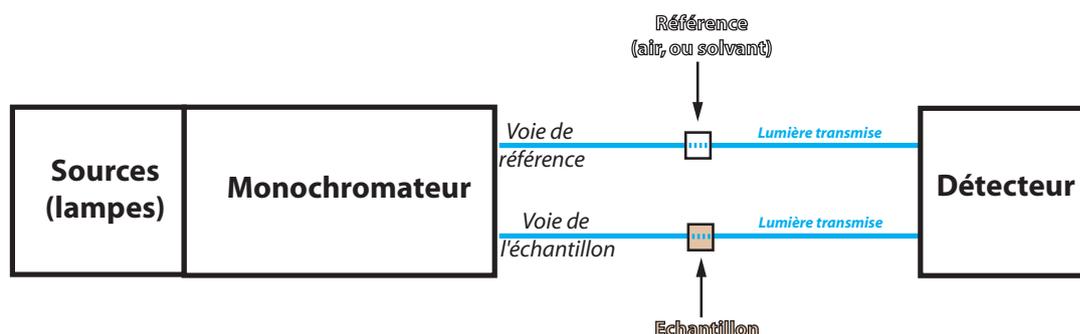


FIG. 2.8 – Schéma d'un spectrophotomètre pour mesurer l'absorption optique.

sique et largement utilisée pour les écrans de télévisions à tubes cathodiques où un faisceau d'électrons bombarde des luminophores qui émettent les couleurs que l'on voit sur nos écrans. Historiquement, la CL a d'abord été utilisée comme moyen de caractérisation des roches minéralogiques en géologie, puis elle a été adaptée à l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs. On peut aussi rappeler que la fluorescence induite par faisceau d'électrons est couramment utilisée pour la spectroscopie des gaz dans les souffleries de l'Onera par exemple. Le développement important de la CL pour la recherche sur les matériaux est liée à la possibilité d'exciter la luminescence d'un semiconducteur dans un MEB afin de collecter à la fois son spectre de luminescence, son image électronique et son image de CL avec une excellente résolution spatiale.

L'intérêt de cette technique pour l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs est donc double :

- Le faisceau d'électrons, dont l'énergie peut varier entre 1 keV et 40 keV, permet d'exciter toutes les transitions électroniques du semiconducteur, quel que soit son gap. On observe donc facilement le spectre complet de luminescence du semiconducteur (transitions interbandes, transitions entre des niveaux profonds...).
- La mesure est réalisée dans un MEB qui permet, grâce au balayage du faisceau d'électrons, de collecter des images de luminescence polychromatiques ou monochromatiques d'objets de taille submicronique avec une résolution spatiale inhérente au microscope utilisé.

Expérimentalement, le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon et la lumière émise est collectée par un miroir parabolique placé juste au-dessus de celui-ci. Le miroir parabolique est percé pour que le faisceau d'électrons le traverse. Ses dimensions et sa distance focale (il est placé à quelques millimètres de l'échantillon) sont adaptées pour que l'angle solide de collection de la lumière soit le plus grand possible. La lumière émise est réfléchiée par le miroir parabolique puis envoyée en faisceau parallèle vers le système de détection (Fig. 2.9).

Au cours de cette thèse, la quasi totalité des expériences de CL a été réalisée avec Julien Barjon (GEMaC, CNRS Bellevue - UVSQ) sur un système spécialement dédié à l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs à grand gap (Fig. 2.9 et Fig. 2.10).

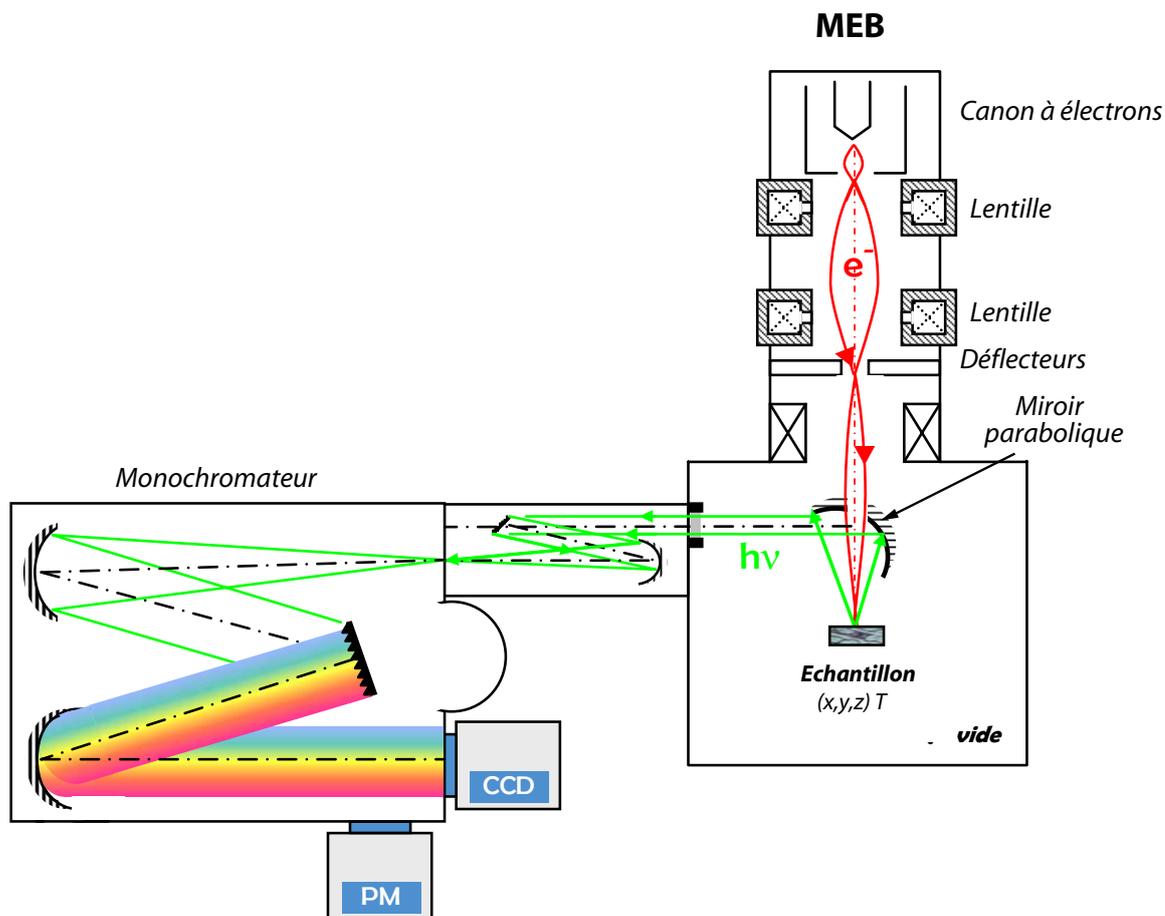


FIG. 2.9 – Montage expérimental de cathodoluminescence (Julien Barjon - GEMaC, Université de Versailles St-Quentin, CNRS Bellevue).

- Le système de détection est achromatique : les optiques de renvoi de la lumière sont des miroirs métalliques avec un traitement en  $MgF_2$ . Afin de s'affranchir des aberrations chromatiques qui modifient notablement les spectres dans l'UV, le système de détection est composé d'optiques achromatiques.
- La lumière émise par l'échantillon est réfléchi d'abord par le miroir parabolique puis par un miroir plan qui renvoie toute la lumière vers un miroir concave permettant de focaliser la lumière à l'entrée du spectromètre.
- Le spectromètre est un TRIAX 550 de Jobin Yvon, de 500 mm de distance focale équipé de deux réseaux traités pour l'UV : 600 traits/mm blazé à 300 nm et 1800 traits/mm blazé à 240 nm. Le signal lumineux peut être ensuite envoyé soit sur une caméra CCD (Charge Coupled Device) refroidie à l'azote, soit sur un PM (photomultiplicateur).
- Les échantillons sont collés à la laque d'argent sur un cryostat de type doigt froid qui fonctionne à l'azote liquide. La température atteinte à la surface du porte-échantillon est d'environ 100 K. Les platines de translation de l'échantillon sont manuelles.
- La réponse spectrale de l'instrument a été mesurée à l'aide d'une lampe de calibration au deutérium (200-400 nm). Les spectres peuvent donc être corrigés de cette réponse.<sup>4</sup>

<sup>4</sup>Une comparaison entre un spectre corrigé de la réponse instrumentale et non corrigé est présentée

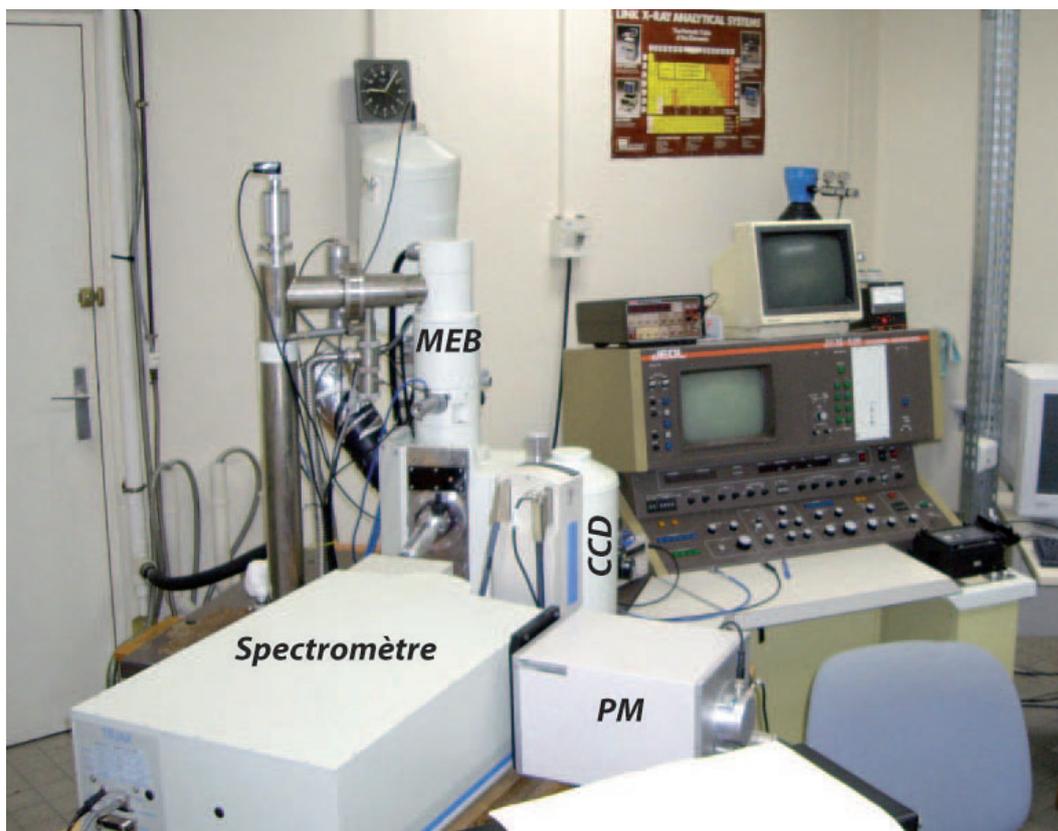


FIG. 2.10 – Photographie du système de CL (GEMaC, CNRS Bellevue - UVSQ).

Nous avons également eu l'opportunité d'utiliser un autre montage de CL au début de cette thèse au Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier à Grenoble. Les expériences ont été réalisées avec Fabrice Donatini. Ce montage est également adapté pour l'UV, la détection n'est pas achromatique et il possède un cryostat à température variable entre 6 K et 300 K [201]. Les mesures de CL réalisées sur ce montage seront présentées dans le Chapitre 4.

Dans ce travail de thèse, la CL a d'abord été utilisée pour observer les spectres de luminescence du hBN et des nanotubes de BN. Ensuite, nous avons développé une procédure de mesure qui a permis de corréler les spectres et les images de luminescence d'objets individuels avec leur analyse structurale réalisée en MET.

### 2.2.2.1 La procédure expérimentale

Pour pouvoir imager et collecter la luminescence de nano-objets individuels, nous avons développé une procédure consistant à combiner deux techniques : l'observation MET de ces nano-objets afin de déterminer leur taille, leur géométrie et leur structure cristalline et l'enregistrement des images et des spectres de CL de ces mêmes objets.

---

dans le Chapitre 4.

## 2.2 – Les méthodes spectroscopiques

---

Les échantillons de hBN et de nanotubes de BN étudiés sont des poudres dissoutes dans l'éthanol et déposées sur des grilles MET. Les grilles MET sont des grilles de cuivre de 3 mm de diamètre recouvertes d'une fine membrane de carbone amorphe trouée. Une fois les images MET des zones d'intérêt de la grille enregistrées, cette grille est transférée dans le MEB pour enregistrer les spectres et les images de CL de ces mêmes zones. Pour illustrer cette procédure, la Fig. 2.11 montre des images MET de quelques cristallites de hBN (gauche) et de quelques nanotubes de BN multifeuillets (droite) déposés sur une grille MET. Le repérage des zones intéressantes est d'abord effectué en MET puis la grille est transférée dans le MEB. Les zones repérées sont ensuite retrouvées dans le MEB à partir des images en électrons secondaires et en CL. Les images MET, les images de CL (polychromatiques et monochromatiques) et les spectres de CL de ces zones peuvent ensuite être comparées à la même échelle.

### 2.2.2.2 Les développements techniques

L'enregistrement des spectres de CL d'un matériau nécessite en premier lieu d'aligner l'objet par rapport à la détection, c'est-à-dire de placer l'objet au point focal du miroir parabolique qui renvoie la luminescence sur la voie du détecteur. Dans le cas d'un cristal massif semiconducteur de taille millimétrique, le signal lumineux émis est tellement intense que l'on peut positionner l'échantillon au point focal du miroir en optimisant à l'oeil nu la tache lumineuse renvoyée par ce miroir. Dans notre cas, étant donné la taille des objets étudiés, nous avons dû concevoir un porte-échantillon pour grilles MET permettant de positionner facilement les grilles au point focal du miroir parabolique.

Ce porte-échantillon est représenté sur la Fig. 2.12 : il est constitué de deux parties très fines en dural (alliage d'aluminium et de cuivre) qui s'emboîtent pour maintenir mécaniquement les grilles. La faible épaisseur des pièces, le matériau et le contact mécanique entre ces pièces ont été choisis pour éviter les pertes thermiques et conserver les échantillons à la température du cryostat.

Ce porte-échantillon comporte 5 emplacements pour les grilles MET et 1 emplacement pour un cristal de référence fortement luminescent. Ce cristal est placé à la même hauteur que les grilles : le positionnement du support au point focal du miroir parabolique se fait d'abord sur le cristal de référence. L'échantillon de référence utilisé pour l'alignement est un cristal de Nd :YAG de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et émettant dans le visible.

Des images de CL et des spectres de CL d'objets individuels et de taille submicronique peuvent être enregistrés. Grâce à l'observation en MET des échantillons après l'analyse en CL, nous avons pu corrélérer les propriétés de luminescence du hBN (Chapitre 3) et des nanotubes de BN (Chapitre 4) avec leurs propriétés structurales.

### 2.2.2.3 Les difficultés rencontrées et les développements futurs

Même si le système décrit ci-dessus a permis d'enregistrer des spectres et des images des matériaux qui nous intéressent, il reste des problèmes expérimentaux à résoudre et des améliorations techniques à entreprendre.

- Un des premiers problèmes qui s'est présenté lors des expériences de CL sur les nanotubes de BN est la mauvaise qualité des images MEB en électrons secondaires

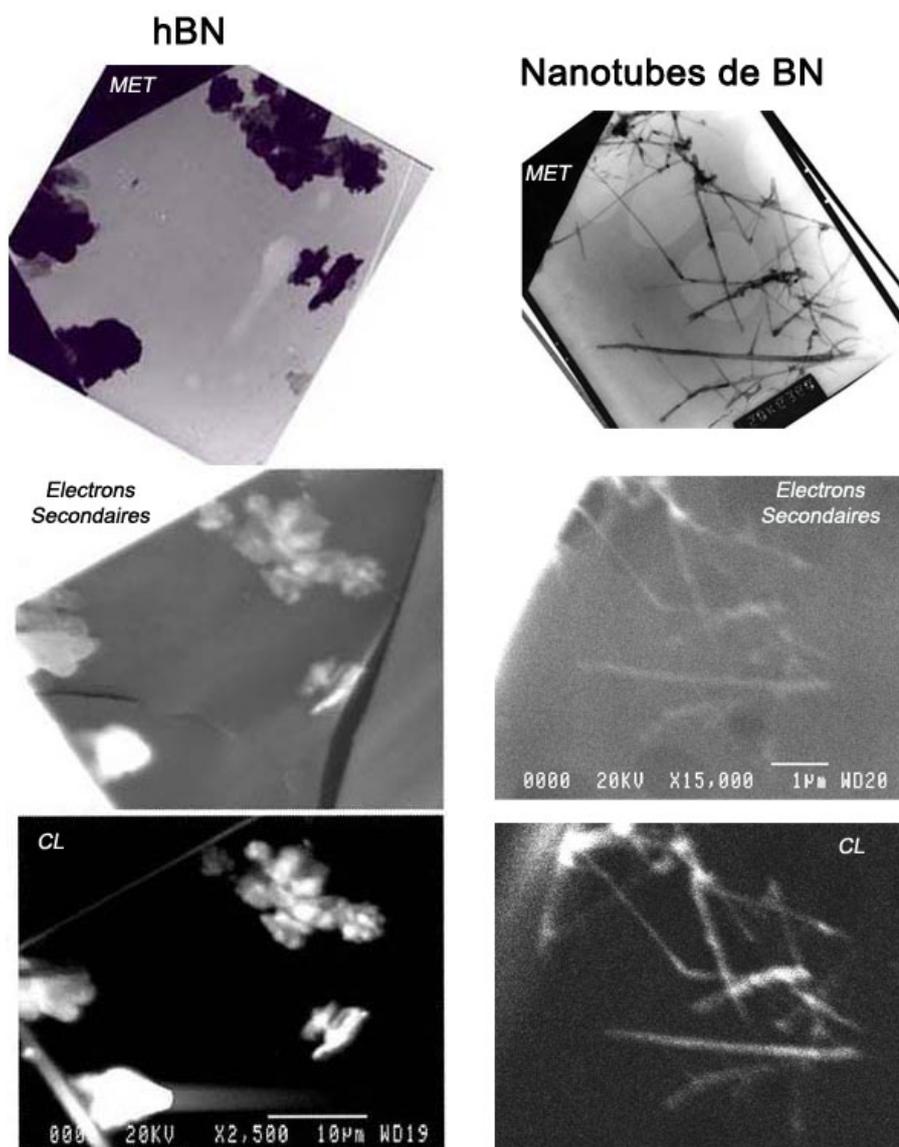


FIG. 2.11 – Images MET, MEB en électrons secondaires et CL d'un ensemble de cristallites de hBN (gauche) et de nanotubes de BN multifeuillets synthétisés par D. Golberg, NIMS, Japon (droite).

(Fig. 2.11) lorsque le miroir pour la CL est placé au-dessus de l'échantillon.<sup>5</sup> Afin d'améliorer la résolution spatiale et le contraste de ces images, le MEB sera changé après la fin de cette thèse : un nouveau MEB à canon à effet de champ sera utilisé pour exciter la CL.<sup>6</sup>

<sup>5</sup>Une partie des électrons secondaires provenant de l'échantillon est bloquée par le miroir du fait de sa position dans le MEB par rapport au détecteur d'électrons secondaires.

<sup>6</sup>L'acquisition de ce nouveau MEB est prévue dans le cadre du projet C'Nano Ile de France Nanoca-

## 2.2 – Les méthodes spectroscopiques

---

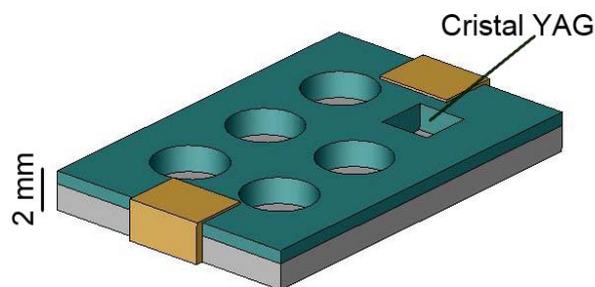


FIG. 2.12 – Schéma du porte échantillon pour grilles MET développé pour la CL.

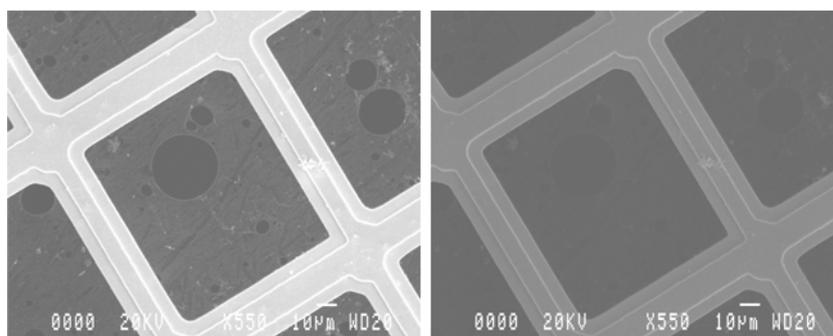


FIG. 2.13 – Comparaison des images en électrons secondaires d'un carré d'une grille MET avec des nanotubes de BN multifeuillets acquises dans les mêmes conditions, sans miroir (gauche) et avec le miroir parabolique (droite). Les images d'un même échantillon sont à la même échelle.

- Un deuxième problème rencontré au cours des expériences est la présence de signaux parasites provenant probablement d'électrons rétrodiffusés par le support de grilles. Ces signaux parasites ont été particulièrement gênants pour l'étude des propriétés de luminescence des nanotubes de BN monofeuillet (Chapitre 5). Afin de réduire ces rétrodiffusions, Pierre Galtier (GEMaC, CNRS Bellevue - UVSQ) a pensé et conçu un porte-échantillon différent du nôtre dans lequel un trou et une cage de Faraday sont placés sous chaque grille MET (Fig. 2.14). Ce système permet à la fois de réduire la rétrodiffusion des électrons grâce à la profondeur du trou sous la grille et aussi de mesurer le courant transmis par l'échantillon. Des images en courant transmis ont pu être enregistrées sur les échantillons de nanotubes de BN monofeuillet (Fig. 2.15). Ces images sont beaucoup plus sensibles que les images en électrons secondaires et nous ont notamment permis de repérer facilement les zones riches en nanotubes de BN monofeuillet.<sup>7</sup>

---

thodo.

<sup>7</sup>Ce type d'images est similaire aux images obtenues en mode STEM dans les microscopes électroniques en transmission.



FIG. 2.14 – Photographie du support de grilles MET pour la CL élaboré par Pierre Galtier (GEMaC, CNRS Bellevue - UVSQ).

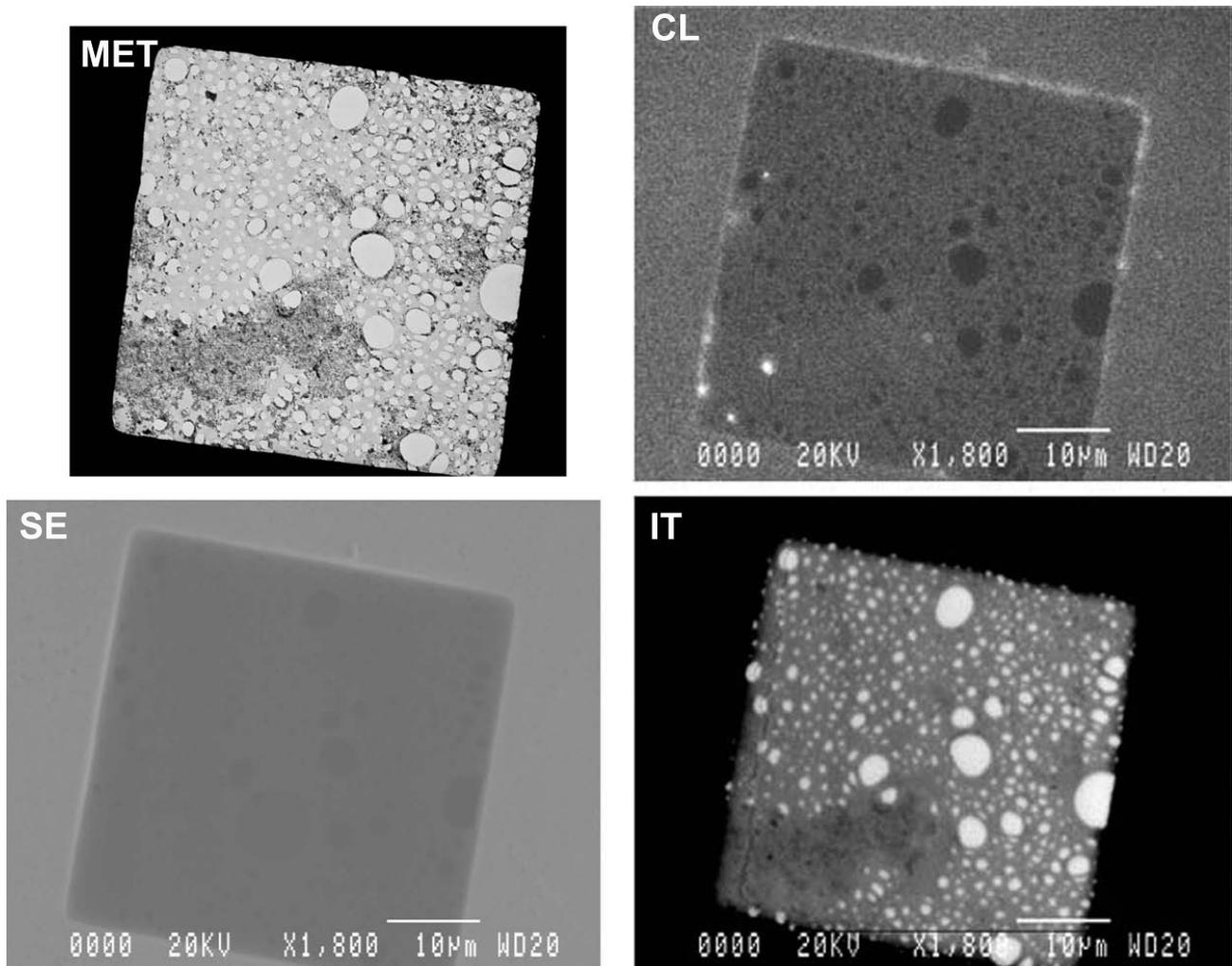


FIG. 2.15 – Images MET, CL, SE et en courant transmis (IT) d'un carreau d'une grille MET avec des nanotubes de BN monofeuillet. Les zones riches en nanotubes de BN monofeuillet sont repérables sur les images MET et IT par un contraste sombre.

- Le dernier problème rencontré a été l'observation systématique d'un signal de CL dans l'UV de faible intensité, identique quel que soit le matériau (Fig. 2.16), et notamment dans le cas de matériaux qui ne sont pas supposés être radiatifs (métaux,

## 2.2 – Les méthodes spectroscopiques

---

carbone amorphe...). L'origine de ce signal parasite n'est pas encore très clair. Il pourrait être dû au rayonnement de freinage des électrons (fond continu du Bremsstrahlung). Il paraît donc difficile de s'en affranchir. Il est donc apparu nécessaire d'améliorer le rapport signal sur bruit en tentant de détecter le moindre photon émanant d'un objet, le signal étant particulièrement faible pour des nano-objets (Fig. 2.15). Pour ceci, nous avons ajouté un module de comptage de photons au système de détection. L'amélioration attendue est l'augmentation de la sensibilité, c'est-à-dire la possibilité de détecter de la lumière à plus faible courant et d'enregistrer des spectres et des images provenant d'objets petits et faiblement luminescents. Ce développement n'a pu être réalisé que dans les derniers mois de la thèse et est en cours d'optimisation.

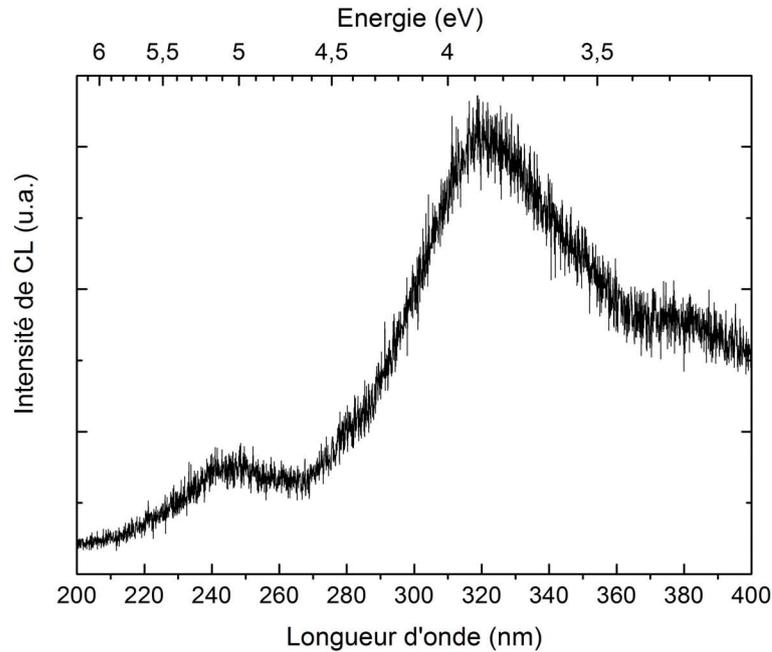


FIG. 2.16 – Spectre de CL de la peau de carbone des grilles MET -  $T=100$  K,  $I=0.6$  nA.

Le montage de CL a donc été adapté pour l'étude des nano-objets émettant dans l'UV. Cependant, la CL reste une excitation très énergétique qui ne permet pas toujours une analyse fine du phénomène de luminescence dans les semiconducteurs, notamment pour connaître les niveaux électroniques dans le gap. Par ailleurs, le cryostat en place n'étant pas à température variable, les mesures en CL ont toutes été réalisées à 300 K ou à 100 K. Une méthode de spectroscopie de luminescence complémentaire a donc été utilisée pour étudier spécifiquement les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN : la photoluminescence, qui offre par sa nature (excitation monochromatique) la possibilité d'analyser finement les propriétés de luminescence (excitation résonante).

### 2.2.3 La photoluminescence (PL)

La photoluminescence est l'émission lumineuse issue d'un matériau excité par des photons suffisamment énergétiques pour y induire des transitions optiques. C'est la méthode la plus utilisée pour l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs notamment parce que certaines transitions optiques peuvent être excitées en résonance en accordant la longueur d'onde des photons incidents avec l'énergie de niveaux électroniques du matériau. Les photons incidents peuvent être émis par une lampe, une diode, un laser, un rayonnement synchrotron, etc.

Au début de ce travail de thèse, les spectres d'absorption et de luminescence du hBN et des nanotubes de BN étaient mal connus. Le choix de la longueur d'onde du premier laser d'excitation utilisé pour la PL a donc été conditionné par les premières bandes d'absorption optique observées sur les nanotubes de BN monofeuillet par Jean-Sébastien Lauret (Fig. 2.17). Deux bandes d'absorption ont été repérées à 4.45 eV et 5.5 eV. La bande d'absorption à 6.2 eV était attribuée à l'absorption du hBN. Afin d'exciter en quasi-résonance ces deux transitions, les premiers spectres de PL ont donc été excités à 266 nm (4.66 eV) puis à 213 nm (5.82 eV) (Fig. 2.17).

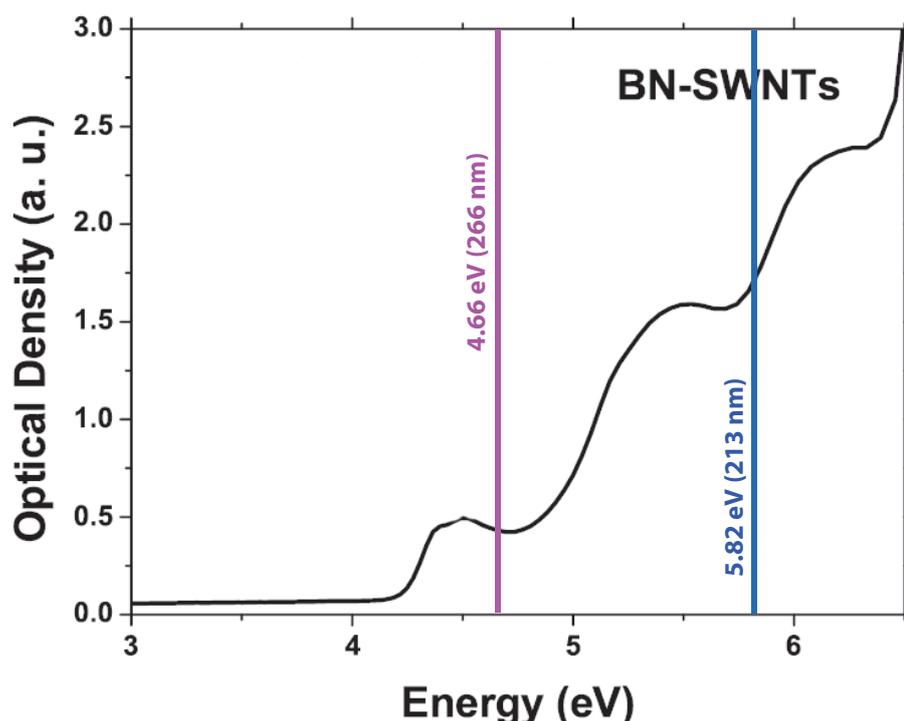


FIG. 2.17 – Spectre d'absorption des nanotubes de BN monofeuillet [185] - Les longueurs d'onde d'excitation de PL sont indiquées sur le spectre (266 nm et 213 nm).

En pratique, pour exciter la PL du hBN et des nanotubes de BN, nous avons d'abord quadruplé puis quintuplé un laser Nd :YAG pour atteindre respectivement les longueurs d'onde de 266 nm et 213 nm. Ces expériences sont décrites dans le rapport de stage de B. Cardin Saint-Antoine [200] et les montages sont décrits dans l'Annexe 1. Ces premières

## 2.2 – Les méthodes spectroscopiques

---

mesures de PL excitée à ces longueurs d'onde ont été probantes. Il est cependant devenu nécessaire dans le cours de la thèse d'exciter avec des énergies plus grandes (Chapitres 3, 4 et 5). Nous avons donc d'abord fait des mesures de PL à 210 nm avec un laser à colorant. Ce montage est décrit dans l'Annexe 1. Finalement, le banc définitif de PL a été mis en place avec un laser d'excitation de type excimère, pouvant émettre à deux longueurs d'onde selon le gaz utilisé dans la chambre laser : 193 nm avec un gaz d'ArF et 248 nm avec un gaz de KrF. De plus, le système de détection de la PL a été amélioré pour atteindre une meilleure résolution spectrale et augmenter la sensibilité.

Les différentes conditions expérimentales d'excitation de la PL réalisées au cours de cette thèse sont récapitulées dans le Tableau 2.1. Les trois systèmes de détection utilisés pour les expériences de PL sont présentés dans le Tableau 2.2.

<b>Longueur d'onde d'excitation</b>	193 nm 6.42 eV	210 nm 5.90 eV	213 nm 5.82 eV	248 nm 5 eV	266 nm 4.66 eV
<b>Type de laser</b>	Excimère Gaz ArF	Nd :YAG colorant DCM/Rh 640 Triplage	Nd :YAG - Quintuplage	Excimère Gaz KrF	Nd :YAG -
<b>Système de détection</b>	3	1	2	3	1

TAB. 2.1 – Tableau récapitulatif des conditions d'excitation des différents montages de PL.

<b>Système de détection</b>	1	2	3
<b>Spectromètre</b>	H20 UV Jobin Yvon	Acton Insight Roper Scientific	SpectraPro 2558i Roper Scientific
<b>Détecteur</b>	- PM	Caméra CCD (PIXIS 400B) -	Caméra CCD (PIXIS 400B) PM
<b>Réseaux</b>	1200 traits/mm blazé à 240 nm	300 et 2400 traits/mm blazés à 300 et 240 nm	150, 600 et 2400 traits/mm blazés à 300, 300 et 240 nm
<b>Résolution spectrale optimale</b>	1 nm	0.05 nm	0.01 nm

TAB. 2.2 – Tableau récapitulatif des différents systèmes de détection de PL.

## 2.2 – Les méthodes spectroscopiques

Le montage de PL excitée par le laser excimère ayant été spécialement conçu pour cette étude, nous le décrirons précisément dans la partie suivante.

### 2.2.3.1 Montage de PL à 193 nm et à 248 nm

Nous avons choisi pour ce banc de mesures un laser excimère pouvant émettre à 193 nm (ArF) et à 248 nm (KrF) pour exciter en résonance ou en quasi-résonance les deux bandes de luminescence et d'absorption du hBN et des nanotubes de BN [16, 185, 190]. Comme on peut le voir sur le spectre de CL d'un monocristal de hBN (Fig. 2.18), le laser excimère permet d'exciter à 193 nm les transitions UV observées entre 210 et 240 nm et à 248 nm, les transitions sur les niveaux profonds, observées autour de 300 nm.

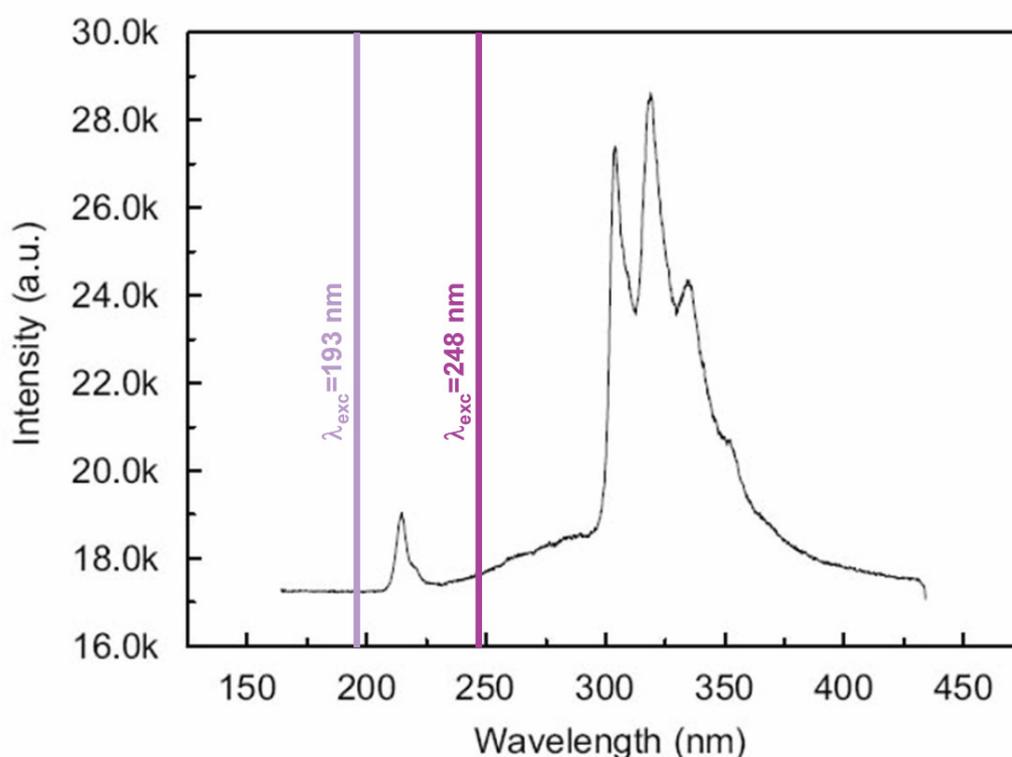


FIG. 2.18 – Spectre de CL d'un monocristal de hBN [16] - Les longueurs d'onde d'excitation en PL sont indiquées sur le spectre ( $\lambda_{exc}=193$  nm et  $\lambda_{exc}=248$  nm).

Le montage de PL, schématisé sur la Fig. 2.19, a été élaboré avec des optiques traitées spécifiquement pour l'UV et adaptées pour les deux longueurs d'onde du laser, 193 et 248 nm.

- Le miroir de renvoi du laser sur la lentille de focalisation est un miroir métallique qui réfléchit plus de 98% du laser à 193 nm et à 248 nm.
- La lentille de focalisation du laser sur l'échantillon est une lentille achromatique (triplet achromatique entre 190 nm et 400 nm ;  $f=90$  mm). L'achromaticité permet de ne pas modifier la distance focale lorsqu'on change la longueur d'onde d'excitation.
- Le cryostat (Janis, ST-100) est un système par doigt froid : les échantillons y sont collés à la laque d'argent et sont refroidis par contact. Le cryostat est installé sur des platines

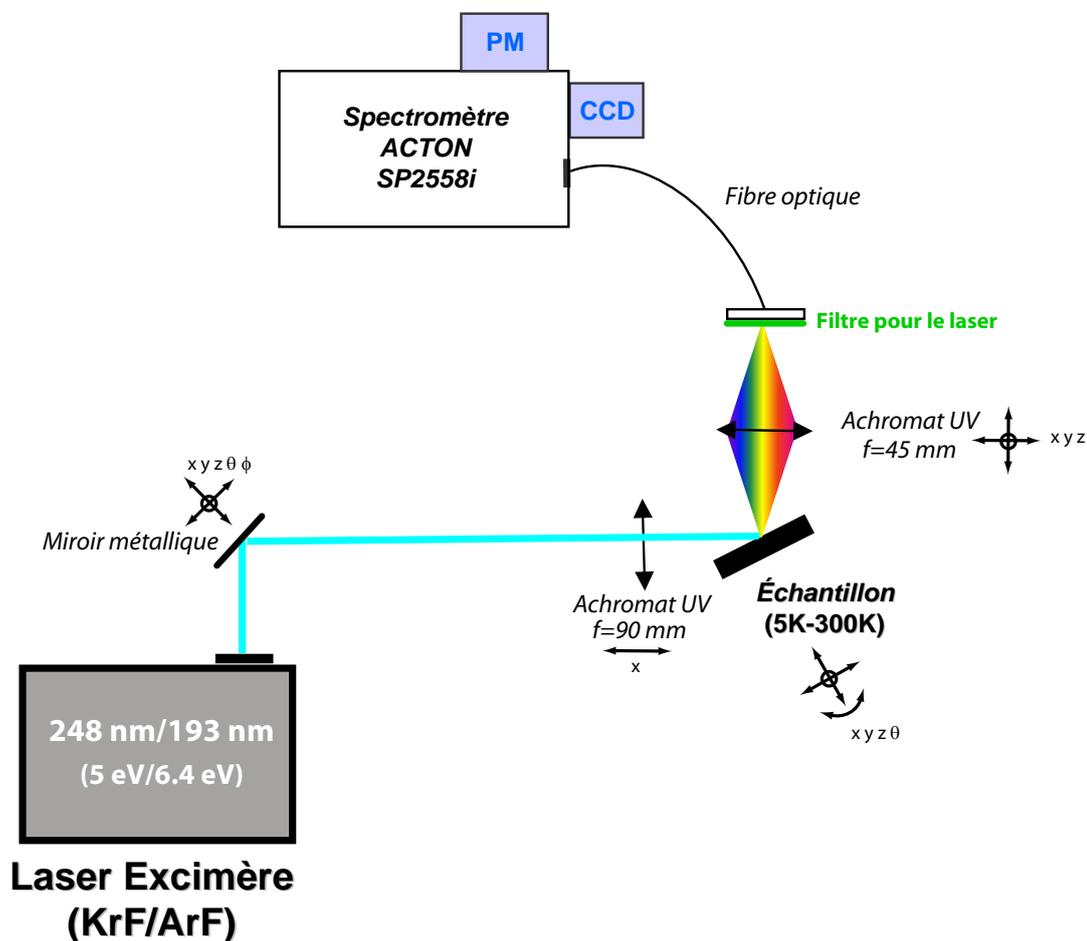


FIG. 2.19 – Schéma du montage expérimental de PL excitée par le laser excimère.

motorisées (course 51 mm, moteur pas à pas de  $0.1 \mu\text{m}$  minimum) qui permettent de positionner l'échantillon horizontalement ( $x,y$ ), et sur une platine manuelle pour la position verticale ( $z$ ). Ce cryostat est à température variable, il peut fonctionner sous flux d'hélium liquide ou d'azote liquide ; il possède un contrôle précis de la température entre 5 K et 300 K.

- Une pompe turbomoléculaire (Pfeiffer, TSH 071) permet de mettre le cryostat sous vide. Le vide limite est de  $1.10^{-6}$  mbar.
- Le système de collection de la lumière émise par l'échantillon comprend un triplet achromatique ( $f=45$  mm) couplé à une fibre multimode (silice UV) de 1 mm de diamètre et constituée de 19 brins de  $200 \mu\text{m}$ . Ces deux éléments sont solidaires et sont positionnés sur 3 platines de translation manuelles ( $x,y,z$ ). La géométrie de la collection a été choisie à la fois pour maximiser l'angle de collection (ouverture numérique  $NA=0.24$ ) et pour avoir un grandissement de 1. Le triplet achromatique entre 190 nm et 400 nm a été choisi pour s'affranchir des aberrations chromatiques très gênantes aux longueurs d'onde d'émission du hBN et des nanotubes de BN (entre 210 nm et 400 nm) car susceptibles de déformer le

## 2.2 – Les méthodes spectroscopiques

spectre. L'axe de la détection est approximativement à  $90^\circ$  de la direction de l'excitation laser.

- Un filtre est inséré devant la fibre optique pour éliminer la lumière de diffusion parasite du laser. Plusieurs matériaux ont été testés pour servir de filtre : à 248 nm, une lame de silice traitée (1 mm d'épaisseur) et à 193 nm, une lame de NaCl (8 mm d'épaisseur) ont été choisies en tant que filtre passe-haut. Les courbes de transmission de ces deux lames sont présentées sur la Fig. 2.20.
- Un spectromètre permet de disperser en longueur d'onde les signaux avant de les renvoyer sur les détecteurs. Nous avons choisi un spectromètre ACTON Spectra Pro 2558i à trois réseaux (150 traits/mm blazé à 300 nm, 600 traits/mm blazé à 300 nm et 2400 traits/mm blazé à 240 nm), de 500 mm de focale ( $f/6,5$ ) et de résolution spectrale allant jusqu'à 0.01 nm. Les signaux peuvent être détectés soit par une caméra CCD PIXIS 400B (Princeton Instruments), soit par un photomultiplicateur Hamamatsu (R955).

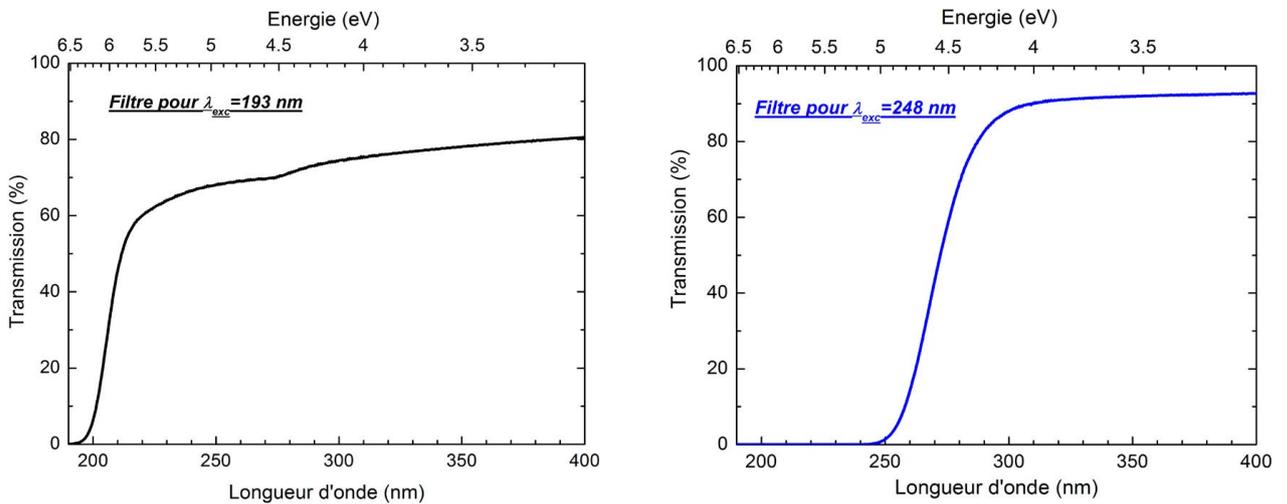


FIG. 2.20 – Courbe de transmission de la lame de NaCl (filtre à 193 nm) et de la lame de silice traitée (filtre à 248 nm).

- Les spectres obtenus peuvent être corrigés de la réponse instrumentale. L'enregistrement de la courbe de réponse spectrale du système a été réalisé à l'aide d'une lampe de calibration au deutérium émettant plusieurs raies dans la plage de longueurs d'onde 200-400 nm.

Ce montage, présenté sur la Fig. 2.21,<sup>8</sup> a permis d'exciter la photoluminescence d'échantillons macroscopiques de hBN et de nanotubes de BN. Cependant, il existe plusieurs limites techniques inhérentes à ce système de PL qu'il faut dépasser si l'on veut pouvoir exciter des objets individuels de taille submicronique :

- La taille du spot laser focalisé sur l'échantillon est d'environ  $500 \mu\text{m}$  de diamètre : des mesures sur des objets microscopiques identifiés sont impossibles.
- Etant donné la géométrie de la détection, la sensibilité du système n'est pas suffisante pour collecter la luminescence d'objets de taille microscopique individuels.

<sup>8</sup>Le système d'aspiration à la sortie du laser excimère ArF est nécessaire car de l'ozone est créé par la photodissociation de la molécule d'oxygène excitée dans l'air à 193 nm.

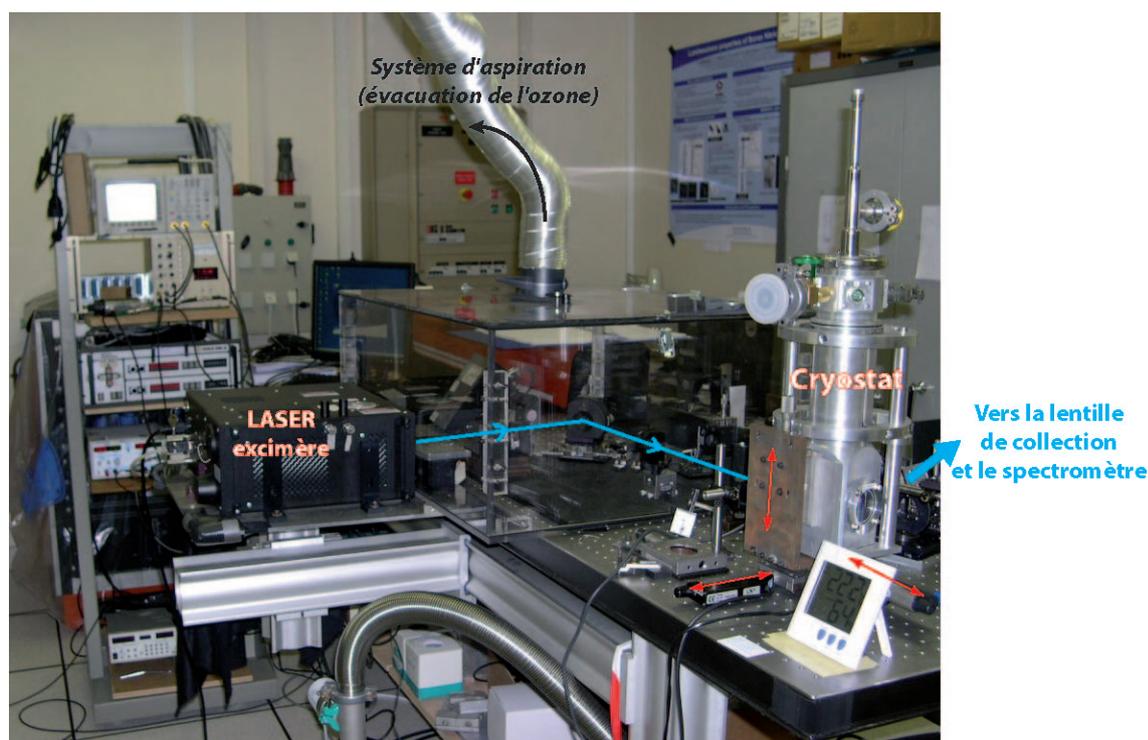


FIG. 2.21 – Photographie du montage expérimental de PL.

- Il est impossible de connaître précisément la zone sondée puisqu'aucune imagerie n'est réalisable (la géométrie n'est pas confocale).

En réalité, ces points correspondent aux limitations classiques de la “macro”PL. C'est pourquoi nous avons préparé au cours de cette thèse l'adaptation de ce montage en montage de microPL, présenté dans l'Annexe 2.

#### 2.2.4 L'excitation de photoluminescence (PLE)

L'autre technique qui peut permettre de mesurer indirectement l'absorption d'un semiconducteur est l'excitation de photoluminescence (PLE). Cette méthode a largement été utilisée dans l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone [202, 203] et constitue d'ailleurs aujourd'hui un outil précieux pour la caractérisation systématique de ces échantillons.

Expérimentalement, la PLE est réalisée sur le même type d'appareil que la PL ; la différence majeure est que l'excitation doit être une source monochromatique accordable. Connaissant les bandes de PL d'un semiconducteur, on choisit en PLE de positionner le détecteur à une longueur d'onde d'émission de ce semiconducteur et on accorde la longueur d'onde d'excitation. Les spectres obtenus donnent des informations sur les processus à l'origine de l'émission détectée à une longueur d'onde fixée.

Dans notre cas, pour enregistrer les spectres de PLE du hBN ou des nanotubes de BN, il faut exciter les matériaux avec une source monochromatique accordable dans l'UV, entre 190 nm et 350 nm. Les seules sources à notre disposition pour réaliser cette expérience ont été une lampe deutérium et une source de rayonnement synchrotron.

## 2.2 – Les méthodes spectroscopiques

La source qui nous a permis de réaliser ces mesures de PLE est la source de rayonnement synchrotron HASYLAB, DESY à Hambourg en Allemagne. Ces expériences ont été réalisées par Luc Museur et Andreï Kanaev (Université Paris 13, Villetaneuse) sur nos échantillons, sur la ligne SUPERLUMI dédiée à ces expériences. Le montage expérimental est décrit par Zimmerer *et al.* [204] et est schématisé sur la Fig. 2.22.

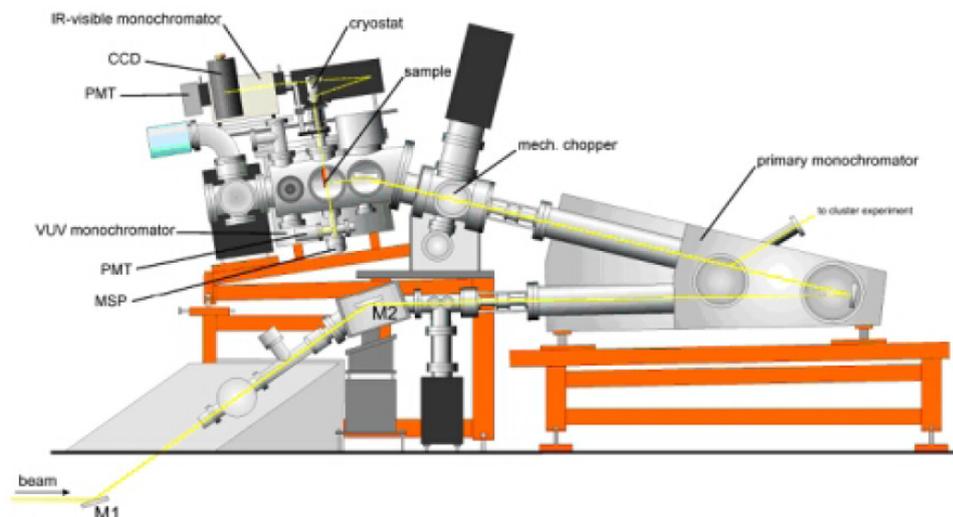


FIG. 2.22 – Schéma du montage expérimental de la ligne SUPERLUMI du synchrotron DESY - <http://www.desy.de>.

Les méthodes expérimentales de spectroscopie utilisées au cours de cette thèse sont donc l'absorption optique, la CL, la PL et la PLE. Par ailleurs, nous avons pu établir des collaborations avec des équipes spécialisées dans l'étude des propriétés optiques de semiconducteurs à grand gap afin de réaliser d'autres expériences complémentaires. Des expériences préliminaires de CL résolue en temps ont notamment été réalisées sur le hBN en collaboration avec Jean-Daniel Ganière de l'EPFL à Lausanne. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Chapitre 3. Nous avons également utilisé un générateur de tension et un détecteur de courant du Département d'Optique Théorique et Appliquée de l'Onera (Riad Haidar et Sylvain Maine) pour faire des mesures de photoconductivité. Cette expérience est détaillée dans l'Annexe 3 et les résultats sont présentés dans le Chapitre 4.



## Chapitre 3

# Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal (hBN)

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé des techniques spectroscopiques pour mettre en évidence et comprendre les propriétés d'absorption et de luminescence du hBN. Nous présenterons d'abord les différents échantillons de hBN que nous avons analysés puis les mesures spectroscopiques réalisées sur ces matériaux. Les spectres de luminescence du hBN ont été mesurés par des techniques de photoluminescence (PL) et cathodoluminescence (CL). En comparant ces derniers avec les spectres d'absorption et d'excitation (PLE), nous interpréterons nos résultats expérimentaux en regard des autres études existantes sur ce sujet. Des mesures de luminescence résolue en temps seront également présentées.

Ce chapitre est divisé en six parties. Après une description des échantillons de hBN que nous avons étudiés optiquement au cours de cette thèse, nous présenterons une introduction sur les propriétés optiques du hBN. Cette introduction rappelle les seules données expérimentales existantes avant le début de cette thèse sur les propriétés de luminescence du hBN, publiées à partir de 2004 [7]. Nous y présenterons également les spectres de luminescence que nous avons mesurés sur les différents échantillons de hBN et leurs spectres d'absorption. Les deux bandes de luminescence/absorption observées autour de 4 eV et 5.5 eV seront ensuite analysées séparément. Nous présenterons d'abord les mesures qui nous ont permis de connaître la nature de la bande d'impuretés autour de 4 eV et de comprendre sa structure. Ensuite, nous analyserons les données expérimentales qui nous ont permis d'attribuer la bande autour de 5.5 eV à des transitions excitoniques et les différents éléments permettant d'interpréter individuellement tous les pics constituant cette bande. Pour finir, sur la base des interprétations proposées, nous commenterons les résultats publiés pendant le déroulement de cette thèse par d'autres équipes avant de conclure.

### 3.1 Caractérisation des échantillons de hBN

Comme décrit dans le Chapitre 1, le hBN est un matériau qui n'existe pas naturellement et qui peut être synthétisé par diverses méthodes. A ce jour, seules quelques voies de synthèse permettent de former des monocristaux de hBN de taille millimétrique [7, 16, 32, 33, 34]. Dans notre cas, nous n'avons pas pu avoir accès à ce type d'échan-

tillon pour l'étude de leurs propriétés optiques. Nous avons donc réalisé ce travail sur des poudres de hBN constituées de microcristaux.

### 3.1.1 Les différentes sources de hBN

Les premiers échantillons de hBN que nous avons analysés sont des poudres commerciales des compagnies Sigma Aldrich et H. C. Starck. Ces poudres sont à notre connaissance les plus pures à disposition sur le marché : le hBN Aldrich est pur à 98% et le hBN Starck à 99%. Les impuretés présentes dans ces poudres sont en majeure partie de l'oxyde de bore ou de l'acide borique. Nous avons également pu nous procurer des poudres de hBN non commerciales. La première source de ce type est une poudre de hBN synthétisée par voie chimique au LMI à Lyon et fournie par David Cornu [100, 205]. La deuxième source non commerciale est une poudre de hBN fournie par Elena Obraztsova du GPI à Moscou (Russie) et dont la méthode de synthèse est inconnue. Ces quatre sources de hBN seront respectivement nommées : hBN Aldrich, hBN Starck, hBN LMI et hBN Russie.

Ces échantillons de hBN étant assez différents de par leur méthode de synthèse et leur origine, nous avons systématiquement analysé leur structure en microscopie électronique en transmission (MET) et en diffraction des rayons X (DRX). La poudre de hBN que nous avons le plus étudiée optiquement au cours de cette thèse est le hBN Aldrich. D'autres techniques de caractérisation ont été utilisées pour connaître le degré de pureté de cette poudre comme la spectroscopie Raman (Annexe 1), la spectroscopie de photoémission (XPS), la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) et l'analyse dispersive en énergie (EDX). Aucune de ces méthodes n'a été assez sensible pour mettre en évidence la présence d'autres impuretés que des traces de carbone et d'oxygène.

Il est important de mentionner que la technique usuelle permettant de déterminer quantitativement les taux d'impuretés dans les semiconducteurs massifs, la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), n'a pas pu être mise en oeuvre sur nos échantillons, étant sous forme de poudre. En effet, ce genre de mesures doit être réalisé sur des couches minces présentant une faible rugosité. De plus, les poudres étant friables, le risque de polluer la chambre d'analyse avec des microcristaux détachés du dépôt est non négligeable. Le fait d'utiliser des poudres a donc constitué une limitation importante pour la connaissance précise de leur composition chimique.

### 3.1.2 Analyses structurales

La première information essentielle qu'il faut connaître lorsqu'on étudie les propriétés optiques d'un matériau est sa qualité cristalline, c'est-à-dire sa structure et son degré de cristallinité. Dans notre cas, nous avons observé les poudres en MET pour connaître la géométrie et la taille des cristallites. Nous avons aussi analysé ces poudres en DRX pour avoir une information plus globale (mesure macroscopique) sur leur structure cristalline.

#### Les images MET

### 3.1 – Caractérisation des échantillons de hBN

Comme nous pouvons le constater sur la Fig. 3.1 montrant des images MET de chaque échantillon de hBN, la morphologie et la taille des cristallites ne sont pas tout à fait les mêmes d'un échantillon à l'autre. Alors que les cristallites de hBN Aldrich, Starck et Russie sont assez semblables en taille et morphologie, le hBN LMI est différent. Dans cette dernière poudre, la taille des cristallites est globalement plus petite et la morphologie de nombreux microcristaux ressemble plus à des petites fibres qu'à des plaquettes.

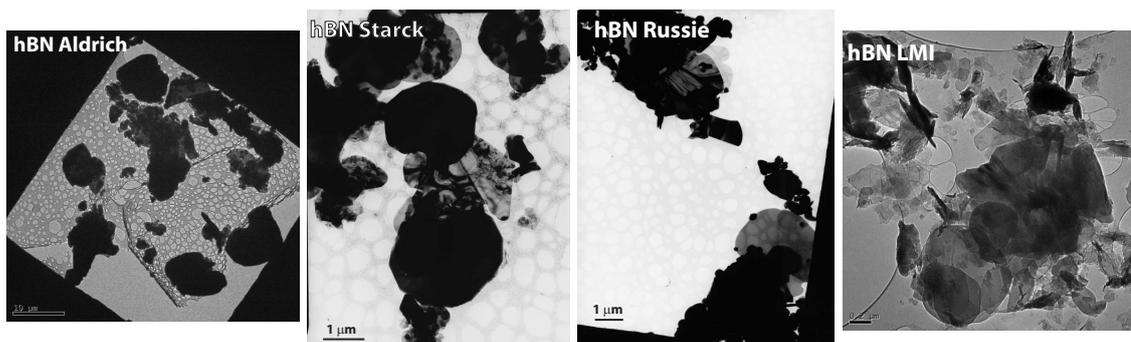


FIG. 3.1 – Images MET des différents échantillons de hBN étudiés.

#### L'analyse en DRX

Pour confirmer les observations MET et approfondir l'analyse structurale des microcristaux, les diagrammes DRX des poudres de hBN ont été enregistrés.<sup>1</sup> Sur la Fig. 3.2, nous pouvons comparer les diagrammes DRX des quatre poudres. Le diagramme DRX du hBN Starck est présenté séparément des autres, n'ayant pas été enregistré dans la même configuration.

L'analyse de ces diagrammes DRX (position et largeur à mi-hauteur des pics) permet d'évaluer la taille des domaines diffractants. Les résultats de cette analyse montrent que toutes les poudres de hBN présentent des cristallites anisotropes, *i.e.* avec des tailles qui sont plus grandes dans le plan des feuillets (plans hexagonaux) que selon l'axe  $c$  (plans prismatiques). Les tailles de cristallite dans ces deux directions sont indiquées dans le Tableau 3.1 pour les poudres de hBN Aldrich, Russie et LMI. Selon le type de poudre, cette anisotropie est plus ou moins importante : l'anisotropie du hBN LMI est au moins 2 fois plus grande que celle des autres poudres. Les diagrammes DRX n'ont pas été enregistrés dans les mêmes conditions pour le hBN Starck donc les caractéristiques ne sont pas présentées dans le Tableau 3.1. La similarité des images MET avec celles du hBN Aldrich (Fig. 3.1) nous permet de supposer que les tailles extraites du diagramme DRX seraient comparables à celles du hBN Aldrich.

Les analyses structurales des poudres de hBN par MET et par DRX donnent donc des informations comparables : les cristallites de hBN Aldrich et Russie sont similaires

<sup>1</sup>Les poudres de hBN Aldrich, Russie et LMI ont été analysées par C. Sanchez (DMMP/Onera) sur un diffractomètre de Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ . L'analyse de la poudre hBN Starck a été faite sur un montage de diffraction de poudres (analyse bidimensionnelle) au LPS à Orsay (M. Chorro, P. Launois).

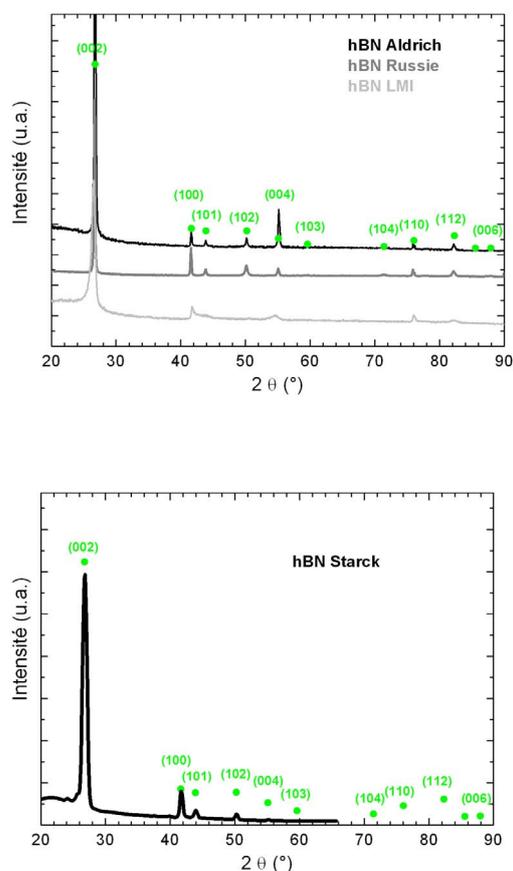


FIG. 3.2 – Diagrammes DRX des poudres de hBN - Les points verts indiquent les pics de diffraction (Fiche JCPDS 34-0421).

	Taille estimée selon l'axe $c$	Taille estimée dans les plans des feuillet
<b>hBN Aldrich</b>	90 nm	200 nm
<b>hBN LMI</b>	10 nm	50 nm
<b>hBN Russie</b>	55 nm	140 nm

TAB. 3.1 – Tableau indiquant les tailles des cristallites pour les poudres de hBN (analyse de C. Sanchez, DMMP/Onera).

en taille (DRX) et en morphologie (MET) alors que celles du hBN LMI sont différentes. L'analyse des diagrammes DRX confirme que l'anisotropie de ces dernières est plus importante que celle des autres poudres.

En comparant le diagramme DRX du hBN LMI avec ceux des autres poudres, il est intéressant de noter que ses pics de diffraction sont pour la plupart asymétriques et plus larges. L'élargissement des pics est généralement associé à une structure présentant du désordre comme dans le BN turbostratique [206, 207, 208, 209]. Pour ce qui est de l'asy-

## 3.2 – Introduction sur les propriétés optiques du hBN

---

métrie des pics, dans le cas du hBN qui possède une structure 2D, cette caractéristique peut être due à un manque de corrélation d'un plan à l'autre dû à des fautes d'empilement. Cette hypothèse semble confirmée par les travaux en HRMET, MEB et DRX de Bernard *et al.* de l'équipe du LMI à Lyon sur des fibres de BN synthétisées de la même manière révélant des défauts structuraux [205]. Nous considérerons donc dans la suite que les microcristaux de hBN LMI présentent de nombreux défauts et ont une structure proche du BN turbostratique.

En résumé, l'analyse structurale des poudres de hBN étudiées au cours de cette thèse indique que les poudres de hBN Aldrich, Starck et Russie sont constituées de microcristaux comparables en ce qui concerne leur taille et leur morphologie. La poudre de hBN LMI présente des différences significatives.

## 3.2 Introduction sur les propriétés optiques du hBN

Même si les propriétés optiques du hBN sont étudiées depuis une quarantaine d'années, peu d'éléments sont connus à ce jour sur sa structure électronique et ses propriétés de luminescence et d'absorption. L'objectif de cette section est de présenter globalement les bandes d'absorption et de luminescence du hBN avant de les étudier plus en détail dans les sections suivantes puis de faire un bilan dans la section 3.5.

### 3.2.1 Comparaison absorption-émission

Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 1, le spectre de luminescence d'un monocristal de hBN a été publié pour la première fois en 2004 par l'équipe de Watanabe *et al.* [7]. Ce spectre montre deux bandes de luminescence autour de 300 nm et 215 nm (Fig. 3.3). La bande autour de 300 nm est attribuée à des transitions sur des niveaux profonds dans le gap, dus à des défauts ou des impuretés, et la bande à plus haute énergie est attribuée à des recombinaisons excitoniques.

Les premières mesures optiques qui ont été réalisées dans notre équipe sur des poudres de hBN sont des expériences d'absorption optique. Au cours du stage de B. Cardin Saint-Antoine [200], il a été mis en évidence que les spectres d'absorption du hBN étaient quasiment identiques à ceux des nanotubes de BN monofeuillet [185]. Les spectres d'absorption optique du hBN sont constitués de 3 bandes autour de 280, de 230 nm et de 210 nm. Etant donné les contraintes techniques et les limites de cette méthode<sup>2</sup> lorsqu'elle est appliquée à des poudres [200], nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption uniquement de manière qualitative.

Ces spectres d'absorption n'étant pas bien résolus spectralement et n'étant enregistrés qu'à température ambiante [185, 200], ils n'ont pu être interprétés qu'une fois les spectres d'émission connus. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 3.4, les spectres d'émission (PL

---

<sup>2</sup>Vers les courtes longueurs d'onde, la diffusion est notamment gênante. Ceci permet d'expliquer pourquoi ces 3 bandes d'absorption ne sont parfois pas observées, comme ce qui est présenté par Lauret *et al.* sur une poudre de hBN [185].

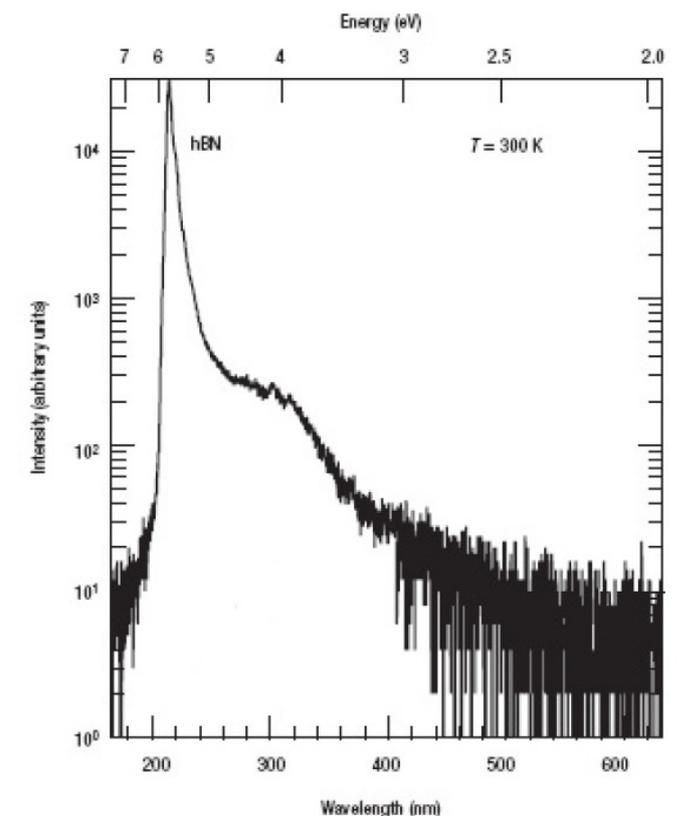


FIG. 3.3 – Spectre de CL d'un monocristal de hBN à 300 K [7].

excitée à 193 nm<sup>3</sup>) et d'absorption optique du hBN sont constitués de plusieurs bandes :

- En absorption, on peut distinguer trois bandes : une bande large et peu intense autour de 280 nm, une bande un peu plus intense vers 230 nm et une bande très intense vers 210 nm<sup>4</sup>.
- En PL, on observe, comme pour un monocristal de hBN [7, 32], deux bandes de luminescence autour de 300 nm et 220 nm.

Dans la suite, nous allons montrer que les deux bandes de luminescence autour de 300 nm et 220 nm sont dues, pour la première, à des impuretés ou des défauts (niveaux profonds dans le gap) et, pour la bande à haute énergie, à des recombinaisons excitoniques. Par comparaison avec l'émission, la bande d'absorption autour de 280 nm est attribuée à l'absorption sur ces niveaux profonds dans le gap et les bandes autour de 210 nm et 230 nm à l'absorption sur les niveaux d'excitons (Fig. 3.4).

<sup>3</sup>Comme nous le détaillerons dans la suite de ce chapitre, les expériences de PL excitée à 193 nm sont les plus adaptées pour sonder toutes les transitions optiques du hBN.

<sup>4</sup>Il est important de noter que, en absorption optique, les signaux dont la longueur d'onde est inférieure 200 nm ne peuvent pas être considérés de manière fiable du fait de la limite de sensibilité du spectrophotomètre.

### 3.2 – Introduction sur les propriétés optiques du hBN

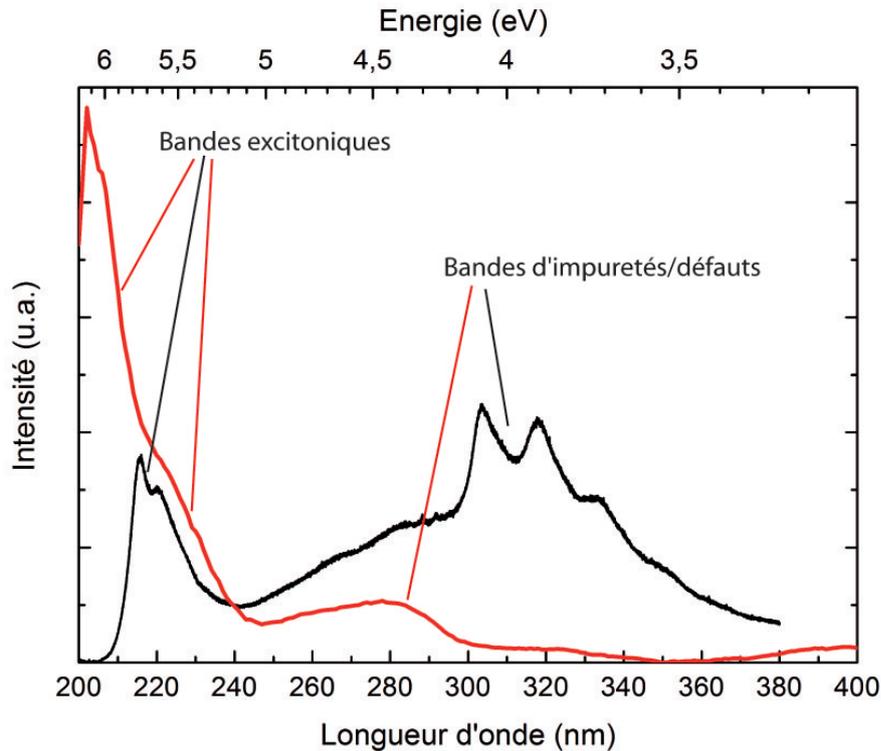


FIG. 3.4 – (noir) Spectre de PL excité à 193 nm d'un dépôt de poudres de hBN Aldrich et (rouge) spectre d'absorption optique d'une solution de hBN Aldrich dans l'éthanol -  $T=300$  K.

#### 3.2.2 Spectres et images de CL de microcristaux individuels de hBN

Nous avons observé la photoluminescence de dépôts macroscopiques de poudres de hBN et la cathodoluminescence de microcristaux de hBN individuels. Les premières mesures qui nous ont permis d'observer avec précision les spectres de luminescence du hBN sont les expériences de CL. En effet, comme cette méthode permet d'enregistrer les images des objets analysés avec une résolution spatiale submicronique, nous avons pu corrélérer les spectres et les images des différents microcristaux de hBN.

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.5, la comparaison des images MET et CL de cristallites de hBN montre bien que ces microcristaux sont luminescents. Les spectres de CL de ces cristallites sont présentés sur la partie gauche de la Fig. 3.5 : ils sont constitués, quelle que soit la source de hBN, des deux bandes de luminescence autour de 300 nm et 220 nm.

##### Comparaison images MET et CL

Lorsqu'on compare les images MET avec les images de CL des microcristaux de hBN, on reconnaît clairement en imagerie de CL la forme et le contour du cristal identifié en MET. On peut d'ailleurs constater que parfois, comme pour le cristal de hBN Starck de

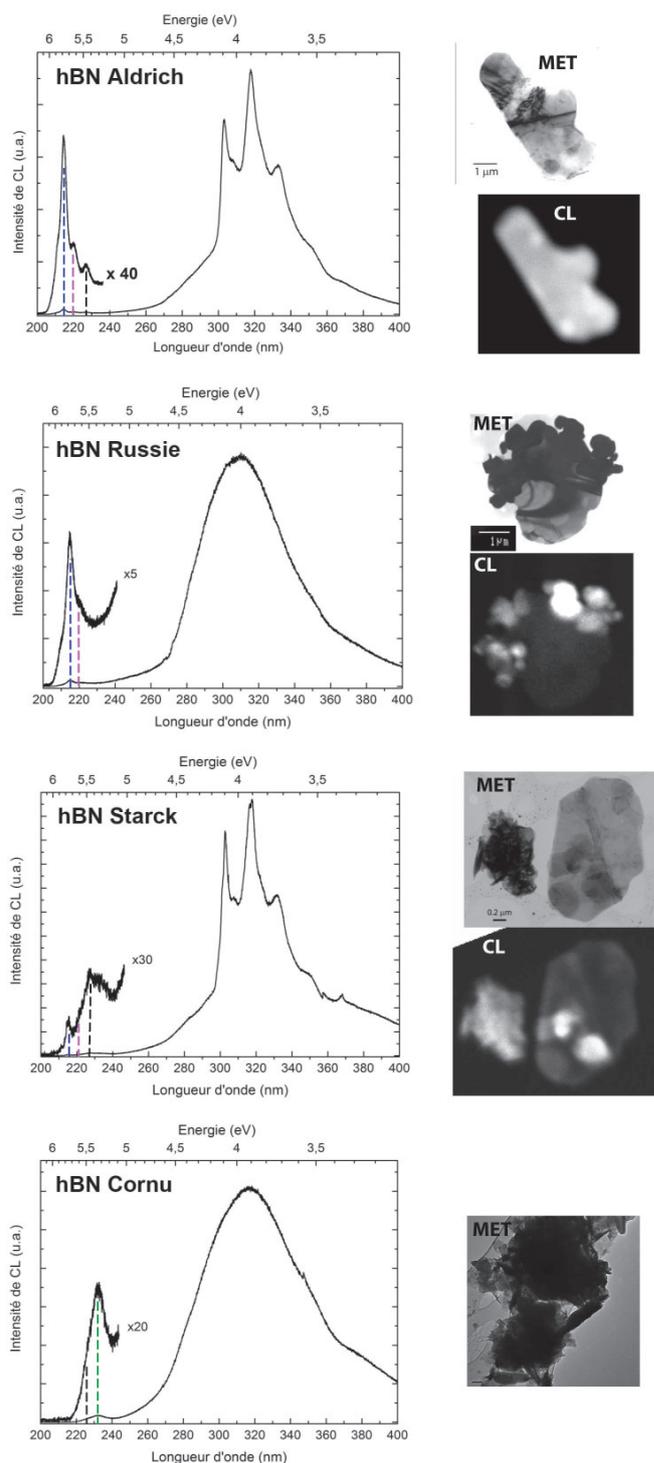


FIG. 3.5 – Images MET et de CL et spectres de CL de microcristaux de hBN - T=100 K. hBN Aldrich, I=10 nA ; hBN Russie, I=4 nA(spectre)/I=0.6 nA(image) ; hBN Starck, I=0.9 nA ; hBN LMI, I=20 nA.

la Fig. 3.5, certaines zones du cristal sont plus luminescentes que d'autres : elles correspondent en fait à des zones plus épaisses qui peuvent être repérées en MET (contraste

### 3.3 – La bande d’impuretés/défauts

---

plus marqué). Cette augmentation locale de matière sur ces microcristaux est soit due à une inhomogénéité en épaisseur du cristal, soit à la superposition de plusieurs cristallites les unes au-dessus des autres.

#### Les spectres de CL

Une des observations marquantes lorsqu’on compare les spectres de CL des microcristaux les uns par rapport aux autres est la différence dans le rapport d’intensité de luminescence des bandes impuretés/excitons. Après avoir analysé de nombreux microcristaux de hBN, nous constatons que ce rapport d’intensité est très dépendant de la cristallite sondée.

En ce qui concerne cette bande d’impuretés ou défauts autour de 300 nm, elle présente pour le hBN Aldrich et Starck une structure marquée avec des pics à environ 303, 318, 335 et 352 nm. Nous n’observons pas cette structure pour le hBN LMI et le hBN Russie. Nous proposerons au cours de ce chapitre des explications pour ces différences spectrales.

En ce qui concerne la bande excitonique à haute énergie, on observe également des différences d’une cristallite à l’autre dans la structure de cette bande. Dans le cas des cristallites de hBN Aldrich, Russie et Starck, on retrouve la même structure que pour un monocristal de hBN avec des pics à 215, 220 et 227 nm [7, 32, 176]. La seule différence notable concerne les rapports d’intensités de ces pics : pour le hBN Aldrich et Russie, le maximum est observé à 215 nm alors que pour le hBN Starck, le maximum est à 227 nm. Pour le hBN LMI, on n’observe pas de pic à 215 nm et la bande UV est uniquement constituée de deux signaux à environ 227 et 234 nm. Ces observations indiquent donc que les rapports d’intensités des pics de cette bande sont, comme le rapport des bandes impuretés/excitons, dépendants du cristal sondé et que la structure fine de cette bande dépend également du cristal. Ce phénomène sera interprété plus loin.

Ces premières mesures de CL sur des microcristaux de hBN permettent d’observer le même type de spectres de luminescence que celui d’un monocristal de hBN [7], avec, cependant, des différences notables dans les intensités relatives des bandes. Pour comprendre la structure de ces spectres et les différences observées d’un cristal à l’autre, nous avons étudié spécifiquement ces deux bandes de luminescence par des méthodes de spectroscopie de PL et de CL, d’imagerie de CL et de CL résolue en temps. Tout d’abord, nous présenterons l’analyse de la bande autour de 4 eV qui nous a permis de l’attribuer à une bande d’impuretés/défauts puis celle de la bande excitonique autour de 5.5 eV.

## 3.3 La bande d’impuretés/défauts

### 3.3.1 Les spectres d’absorption

Comme pour tous les semiconducteurs à grand gap, la structure de bandes du hBN est sensible aux impuretés et aux défauts structuraux, c’est-à-dire que la présence de défauts ou d’impuretés peut induire des niveaux dans le gap responsables d’émissions lumineuses [210]. D’après les calculs de Arnaud *et al.* [1, 3] et Wirtz *et al.* [2], le spectre d’absorption d’un cristal de hBN monocristallin pur montre un signal dominant à environ 5.8 eV (213

nm) dû à l'absorption sur des niveaux excitoniques (Fig. 3.6). Ces travaux indiquent que toute la force d'oscillateur calculée est sur ces transitions et qu'aucun autre signal intrinsèque n'est supposé être observé à des énergies plus basses. Ainsi, la bande d'absorption que l'on observe expérimentalement autour de 280 nm (4.4 eV) peut logiquement correspondre à une absorption impliquant des niveaux dans le gap. Ces signaux d'absorption observés autour de 4 eV ont d'ailleurs déjà été interprétés comme dus à des impuretés ou à des défauts par Zunger *et al.* en 1976 [147].

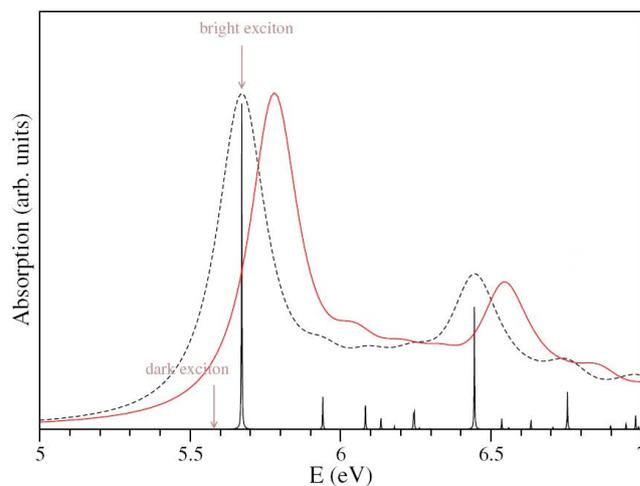


FIG. 3.6 – Spectres d'absorption optique de hBN calculés avec les codes de calcul YAMBO (tirets noirs) et VASP (rouge) [2].

Au cours de la thèse de A. Maguer [128], une étude systématique en absorption optique a été réalisée sur différentes poudres de hBN. Ce travail a montré que le rapport de l'intensité de l'émission vers 280 nm (4.4 eV) sur celles des bandes observées à plus hautes énergies dépendait du temps passé dans le solvant (poudres dispersées dans un solvant) et du solvant utilisé pour la dispersion. Aucune analyse quantitative n'a pu être effectuée lors de ces expériences mais les résultats montrent clairement que cette bande a un comportement particulier vis-à-vis de l'environnement chimique. L'interprétation proposée pour expliquer ces variations est liée au fait qu'une interaction entre le hBN et certains solvants peut révéler des défauts intrinsèques du hBN. La bande d'absorption observée vers 280 nm semble donc bien liée à des niveaux dans le gap dus à des défauts ou des impuretés.

### 3.3.2 Les spectres de luminescence

La plus grande partie des mesures expérimentales réalisées au cours de cette thèse sont des expériences de luminescence. Dans cette partie, nous présenterons les résultats permettant de préciser la nature de la bande d'impuretés/défauts et d'interpréter sa structure. Une analyse du couplage électron-phonon sur les niveaux électroniques responsables de cette émission sera présentée.

### 3.3 – La bande d’impuretés/défauts

---

#### 3.3.2.1 Images de CL

La première information que nous avons voulu connaître sur cette bande de luminescence est de savoir si elle est due à des défauts/impuretés natifs ou ponctuels dans le hBN. Pour cela, nous avons enregistré des images de CL monochromatiques<sup>5</sup> de microcristaux individuels de hBN, centrées sur 303 nm. Cette longueur d’onde correspond à la raie de cette bande de plus haute énergie. Comme on peut le voir sur la Fig. 3.7, la distribution de lumière à 303 nm est homogène le long du cristal, mises à part les fluctuations attribuées aux variations d’épaisseur du cristal. Cette observation indique que cette émission est due à des éléments distribués de manière homogène dans tout le cristal. On peut penser à des défauts natifs comme des lacunes d’azote et/ou à des impuretés classiques du BN (carbone, oxygène ou hydrogène) [180].

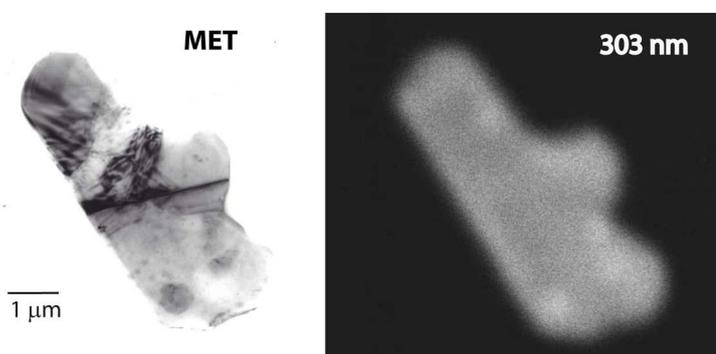


FIG. 3.7 – Images MET et CL (T=100 K) à 303 nm d’un microcristal de hBN Aldrich.

Au cours de l’année 2007, l’équipe de Watanabe a montré que cette bande de luminescence était en fait liée à des impuretés de carbone et d’oxygène [16]. Pour cela, ils ont enregistré les spectres de CL de deux types de monocristaux de hBN : un monocristal qui ne montre aucune bande de CL autour de 300 nm et un autre monocristal émettant à cette longueur d’onde<sup>6</sup>, comme observé pour le hBN Aldrich et Starck de la Fig. 3.5. L’analyse de ces cristaux en SIMS indique clairement que le monocristal luminescent à 300 nm a des taux d’impuretés en carbone et en oxygène supérieurs à l’autre d’environ deux ordres de grandeur.

En résumé, l’analyse des images de CL centrées sur la bande d’impuretés et les travaux en CL et SIMS de Watanabe *et al.* [16] montrent donc que la bande de luminescence observée autour de 300 nm est vraisemblablement due à des défauts natifs ou à des impuretés de type carbone ou oxygène. Ces centres sont distribués de manière homogène dans tout le cristal.

#### 3.3.2.2 Spectres de PL à différentes longueur d’onde d’excitation

Cette bande de luminescence étant due à des niveaux profonds dans le gap, il est intéressant de l’étudier indépendamment des bandes de luminescence à plus haute énergie.

<sup>5</sup>Images de CL enregistrées en détectant la lumière à une longueur d’onde donnée.

<sup>6</sup>Le monocristal présentant une bande d’impuretés intense a été synthétisé à partir d’un solvant de  $\text{Ba}_3\text{BN}_2$  moins frais, *i.e.* qui a été exposé à l’air et à l’humidité.

Ainsi, nous avons enregistré des spectres de PL excités à 248 nm et nous les avons comparés à ceux excités à 193 nm.<sup>7</sup>

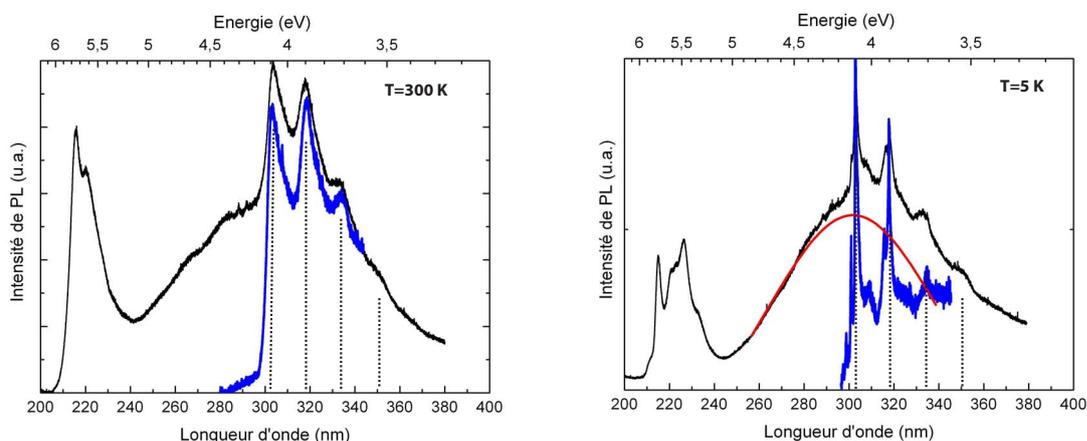


FIG. 3.8 – Spectres de PL du hBN Aldrich excités à 193 nm (noir) et 248 nm (bleu) - T=300 K (gauche) et T=5 K (droite). La courbe rouge est un ajustement Gaussien du signal superposé à la structure fine sur le spectre excité à 193 nm.

La Fig. 3.8 montre une comparaison des spectres de PL du hBN Aldrich à 300 K et à 5 K excités à 193 nm et à 248 nm.

- Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation une structure fine est observable à 302.5 nm, 318.0 et 335.0 nm. Elle est plus marquée sur les spectres excités à 248 nm.
- La bande autour de 300 nm n'a pas la même forme selon la longueur d'onde d'excitation : alors qu'on observe uniquement la structure fine décrite ci-dessus sur le spectre à 248 nm, à 193 nm il apparaît une autre bande large centrée autour de 300 nm et dont l'aile gauche commence à 260 nm.
- Les pics de la structure fine à 302.5 nm, 318.0 et 335.0 nm sont stables en position quelle que soit la longueur d'onde d'excitation et s'affinent à basse température.
- Le spectre de PL à 193 nm montre bien les deux bandes de luminescence du hBN : la bande excitonique autour de 220 nm et la bande d'impuretés à plus basse énergie.

Afin de connaître la forme de la bande large qui se superpose à la structure fine (à 302.5 nm, 318.0 et 335.0 nm) sur le spectre de PL à 193 nm, nous avons soustrait le spectre de PL à 248 nm du spectre de PL à 193 nm. On peut alors se rendre compte que la bande large peut être ajustée par une Gaussienne centrée à environ 305 nm (4.06 eV) et de largeur à mi-hauteur d'environ 1 eV (courbe rouge sur la Fig. 3.8). Le fait que cette bande large ne soit pas observée sur les spectres de PL excités à 248 nm montre qu'elle est due à des transitions optiques excitées lorsque l'énergie incidente est suffisamment grande pour peupler des niveaux à haute énergie. La nature de cette bande large superposée à la

<sup>7</sup>Les spectres de PL excités à 193 nm permettent d'observer à la fois les émissions excitoniques et les émissions dans le gap.

### 3.3 – La bande d’impuretés/défauts

structure fine sera discutée à la fin de ce chapitre à partir des spectres de PLE enregistrés par Museur *et al.* [22] et Evans *et al.* [17] sur hBN. Nous attribuons la structure fine à des niveaux électroniques dans le gap et nous proposerons d’autres interprétations pour la bande large.

Dans cette partie, nous parlerons uniquement de la structure fine constituée des pics à 302.5 nm (4.09 eV), 318.0 nm (3.89 eV) et 335.0 nm (3.70 eV). Les spectres présentés pour analyser cette structure sont tracés sur une échelle en énergie (eV), les écarts entre pics étant mesurés et corrélés à des fréquences de vibration.

#### Les répliques de phonons

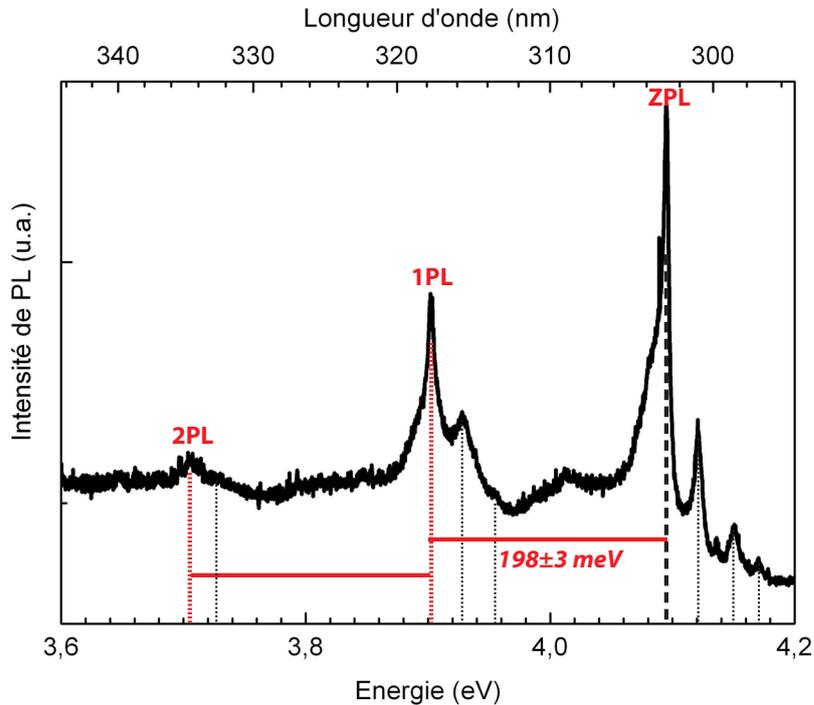


FIG. 3.9 – Spectre de PL du hBN -  $\lambda_{exc}=248 \text{ nm}$ ,  $T=5 \text{ K}$ .

La première remarque que l’on peut faire sur cette structure fine, présentée sur la Fig. 3.9, est que l’écart entre chaque pic est constant et égal  $198 \pm 3 \text{ meV}$  soit  $1595 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  (résolution spectrale de  $5 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette série de pics forme une structure de répliques de phonons : elle est due à un couplage électron-phonon sur la transition responsable de l’émission lumineuse. Le mode de phonon impliqué dans le couplage correspond à l’écart entre chaque pic. Les modes de phonons peuvent être des modes du volume ou des modes vibrationnels locaux (Local Vibrational Mode, LVM) [134, 135, 211]. Dans notre cas, si nous comparons la valeur de la vibration mesurée ( $198 \pm 3 \text{ meV}$ ) aux modes de phonons théoriques et expérimentaux du hBN présentés sur la Fig. 3.10 [212], nous constatons que la fréquence mesurée est proche de celle du mode LO (longitudinal optique) du hBN, prédit théoriquement à  $199.7 \text{ meV}$  [212] et observé expérimentalement à  $199.6 \text{ meV}$  (spectroscopie IR [173]).

Il est intéressant de noter que les énergies des modes LO du hBN (Fig. 3.10) sont largement supérieures à celles habituellement observées et calculées dans les autres semi-conducteurs III-N ( $<100$  meV) [211]. Ces fréquences sont élevées du fait de la force des liaisons iono-covalentes ( $\sigma$ - $sp^2$ ) entre atomes proches voisins d'azote et de bore dans les plans hexagonaux<sup>8</sup>. Dans le cas du hBN, les répliques de phonons sont nettement visibles, même à température ambiante car  $\hbar\omega_{LO} \gg k_B T$ .

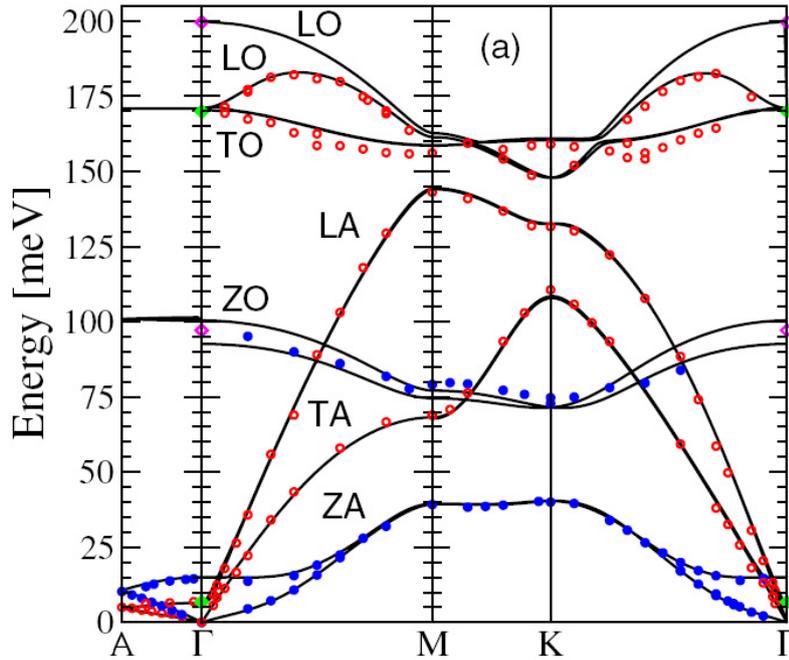


FIG. 3.10 – Courbes de dispersion des phonons du hBN calculées [212] : (cercles rouges) modes de phonons polarisés dans le plan hexagonal - (cercles bleus) modes de phonons polarisés selon l'axe  $c$ . Les valeurs expérimentales sont indiquées par des losanges : (magenta) spectroscopie IR (vert) spectroscopie Raman.

### 3.3.2.3 Analyse du couplage électron-phonon

Les interactions électron-phonon à l'origine des répliques observées sur les spectres d'absorption et d'émission peuvent être de différents types selon le matériau. Dans les semi-conducteurs III-N [10] qui ont un caractère ionique,<sup>9</sup> l'interaction dominante est le plus souvent l'interaction de Fröhlich, qui correspond à une interaction coulombienne entre les électrons et le champ électrique longitudinal produit par les phonons LO du volume [134, 135, 137, 211]. La description de ce couplage en terme de polarons est présenté dans l'Annexe 4. Il peut aussi exister des couplages avec d'autres modes de vibration et notamment avec des modes transverses et des LVM, comme observé dans le diamant, le GaAs,

<sup>8</sup>Les fréquences sont aussi élevées dans le graphite pour la même raison.

<sup>9</sup>Le caractère ionique de la structure est à l'origine d'une forte polarisation du système lorsqu'il est excité.

### 3.3 – La bande d’impuretés/défauts

le GaP ou certains polymères [10, 213, 214, 215, 216, 217].

Afin de comprendre les mécanismes à l’origine des répliques de phonons observées en absorption et en émission, nous considérons le diagramme de configuration à une dimension d’un système à deux niveaux électroniques, constitués chacun de niveaux vibrationnels (Fig. 3.11) [133, 135, 136, 137]. Ce diagramme représente les énergies électroniques de l’état fondamental (état initial),  $E_i(Q)$ , et de l’état excité (état final),  $E_f(Q)$ . Ces énergies dépendent de la coordonnée de configuration,<sup>10</sup>  $Q$ . Le fait que l’état fondamental et l’état excité ne se situent pas à la même coordonnée de configuration autorise des transitions avec changement de niveaux de vibrations (phonons). Les transitions entre les niveaux vibrationnels ( $n$  et  $m$ ) des états électroniques sont appelées des transitions “vibroniques” et correspondent aux pics observés sur les spectres d’absorption et de luminescence (répliques de phonons).

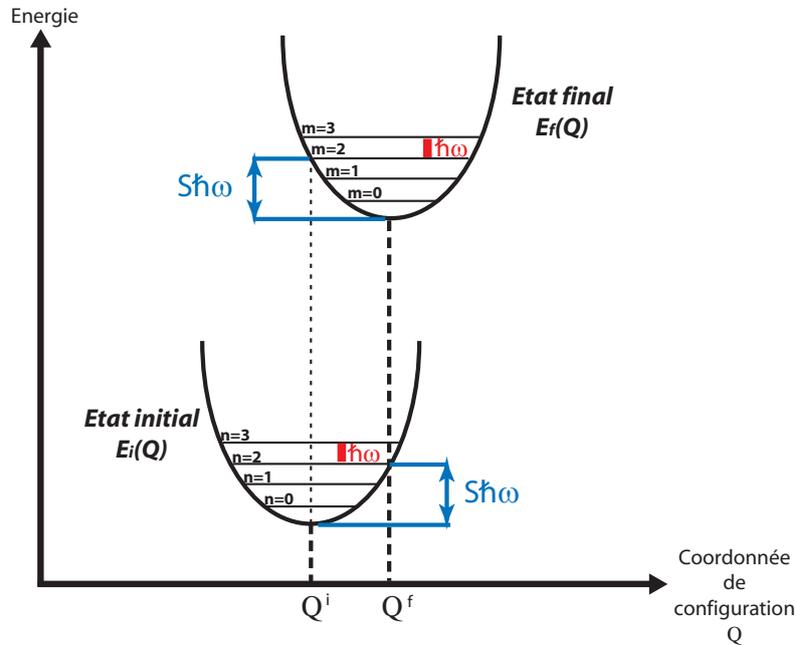


FIG. 3.11 – Diagramme de configuration à une dimension pour un état initial et un état final.

Au voisinage des minima des états initial et final, nous pouvons utiliser l’approximation harmonique en considérant que la fréquence de vibration de ces deux états est la même et est égale à  $\omega$  (Fig. 3.11) :

$$E_i(Q) = E_i(Q^i) + \frac{\omega^2}{2}(Q - Q^i)^2$$

$$E_f(Q) = E_f(Q^f) + \frac{\omega^2}{2}(Q - Q^f)^2$$

A partir de ce diagramme, on définit le facteur de Huang Rhys  $S$  tel que [135, 136, 218, 219] :

<sup>10</sup>La coordonnée de configuration est reliée aux positions atomiques.

$$S\hbar\omega = E_f(Q^i) - E_f(Q^f) = E_i(Q^f) - E_i(Q^i) = \frac{\omega^2}{2}(Q^i - Q^f)^2$$

Ce facteur peut être mesuré à partir de la distribution des intensités des répliques de phonons. A basse température, cette distribution est une distribution de Poisson [136, 211, 219], l'intensité de la  $n^{\text{ième}}$  réplique de phonons ( $I_n$ ) étant donnée par :

$$I_n = I_0 \frac{S^n}{n!} \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3.1)$$

et  $I_0$  l'intensité de la raie zéro phonon (ZPL)

Le facteur de Huang Rhys est un indicateur de la force du couplage électron-phonon. En pratique, sa valeur peut être approchée par le nombre  $n$  de la réplique dont l'intensité est maximale à basse température.

Sur les spectres d'absorption ou de luminescence (Fig. 3.12), la transition entre les niveaux vibrationnels les plus bas ( $n=0$  et  $m=0$ ) de chaque état est la raie zéro phonon (Zero Phonon Line, ZPL). Les transitions entre les niveaux vibrationnels d'ordres supérieurs sont les raies de phonons (1PL, 2PL...). Les raies de phonons ne sont pas observées aux mêmes énergies sur les spectres d'absorption et d'émission, excepté la ZPL. La différence entre l'énergie de la ligne de phonon la plus intense en absorption et celle de la ligne de phonon la plus intense en émission est appelée le décalage de Stokes (Stokes shift), et est égal à  $2S\hbar\omega$ . Ce décalage est un indicateur du décalage en coordonnée de configuration entre l'état fondamental et l'état excité.

Il faut ajouter que dans le cas d'une molécule, la fréquence de la vibration de l'état excité peut être différente de celle de l'état fondamental (Fig. 3.13) [132, 136]. Ceci induit des écarts différents entre les raies de phonons sur les spectres d'absorption et d'émission. La valeur de la vibration de l'état fondamental peut alors être mesurée sur les spectres d'émission, comme représenté sur la Fig. 3.13.

Pour mettre en évidence expérimentalement ce type de structure (modes de vibration en jeu, position de la ZPL), il faut comparer les spectres d'émission avec les spectres d'absorption ou d'excitation. Au cours de cette thèse, les spectres d'absorption ont tous été enregistrés, pour les poudres de hBN en solution [200], à température ambiante et avec un spectrophotomètre atteignant une résolution spectrale au mieux de 0.5 nm. Dans ces conditions expérimentales, nous n'avons pas pu observer de structure fine sur les spectres d'absorption (Fig. 3.4).

Cette analyse comparant les répliques de phonons en excitation et en émission peut être faite grâce aux mesures de PLE de L. Museur et A. Kanaev [220]. Ceux-ci ont enregistré le spectre d'excitation du hBN détecté sur la 2PL à 333 nm (3.72 eV), et excité par une source de rayonnement synchrotron. La comparaison de ce spectre avec notre spectre de PL excité à 248 nm est présentée sur la Fig. 3.14 : elle montre clairement que la ZPL, à la même position sur les spectres d'excitation et d'émission, est située à 4.09 eV (302.5 nm).

A partir de cette étude [220] et de la Fig. 3.14, nous pouvons attribuer avec confiance les émissions à 302.5 nm, 318.0 et 335.0 nm respectivement à la ZPL, la 1PL et la 2PL

### 3.3 – La bande d'impuretés/défauts

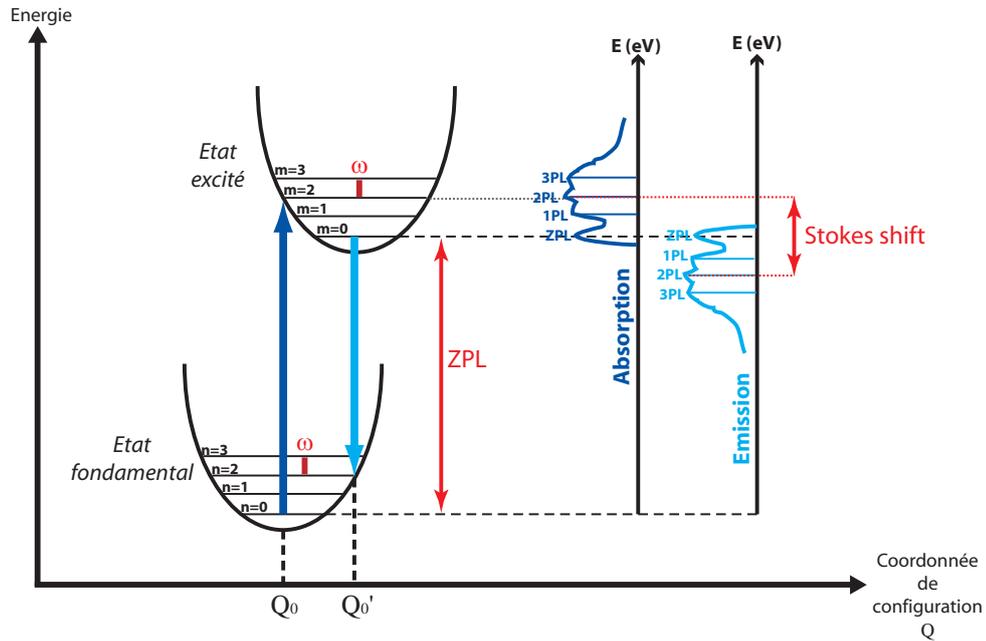


FIG. 3.12 – Diagramme de configuration montrant les transitions vibroniques entre un état fondamental et un état excité à l'origine des répliques de phonons en absorption et en émission.

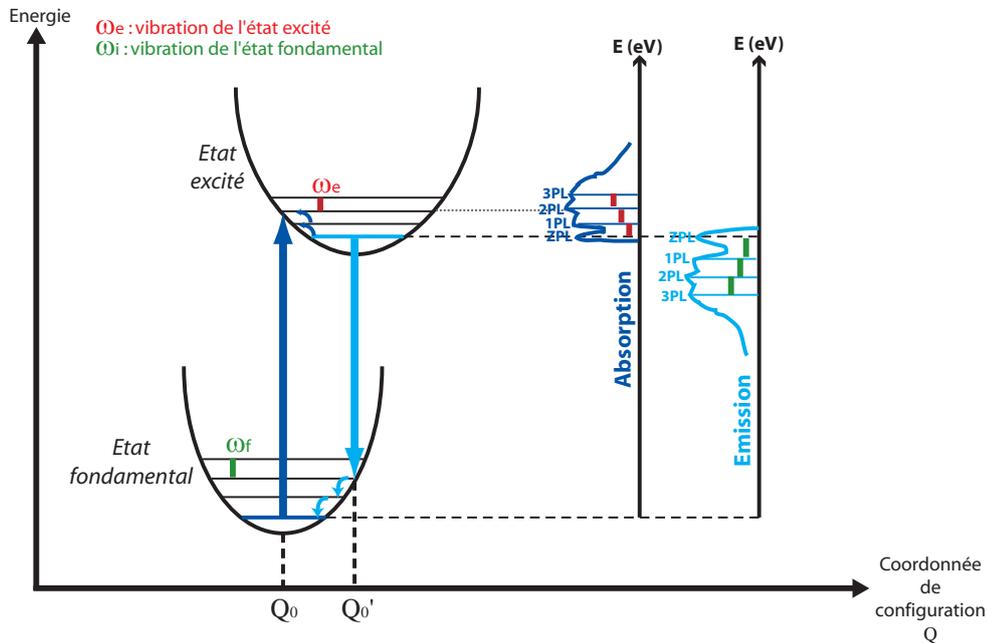


FIG. 3.13 – Diagramme de configuration montrant les différences dans les spectres d'absorption et d'émission entre un état fondamental et un état excité dont les vibrations sont différentes ( $\omega_f$  et  $\omega_e$ ).

(Fig. 3.9). Le pic que l'on distingue à environ 352 nm sur les spectres de PL correspond à la 3PL (Fig. 3.8).

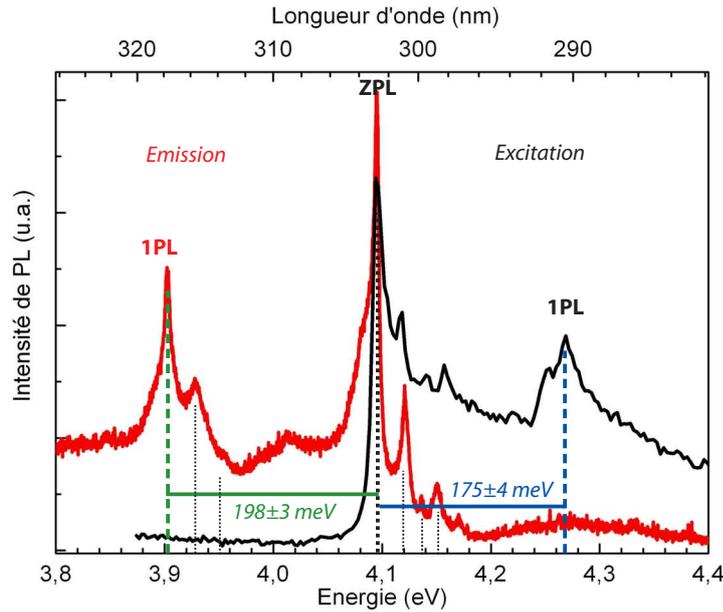


FIG. 3.14 – Comparaison des spectres de PL excitée à 248 nm (rouge) et de PLE enregistré à 333 nm (2PL) [220] (noir) -  $T=9$  K, résolutions spectrales : 0.05 nm (PL) et 1.3 nm (PLE).

Comme nous le voyons sur la Fig. 3.14, les répliques de phonons observées sur le spectre de luminescence du hBN sont espacées de  $198 \pm 3$  meV ( $1595 \text{ cm}^{-1} \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ ) et sur le spectre d'excitation de  $175 \pm 4$  meV ( $1416 \text{ cm}^{-1} \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce type de différence d'énergie pour les vibrations mesurées sur les spectres de luminescence et d'excitation n'est pas habituel dans les solides. En effet, on ne s'attend pas à ce qu'une excitation optique modifie beaucoup la fréquence d'un mode de phonon délocalisé dans un solide infini. Par analogie avec les molécules ou les cristaux moléculaires, ce décalage plaide par contre en faveur de modes de vibration localisés (Fig. 3.13). Ceci sera discuté dans les paragraphes suivants.

Si l'on considère que le mode de phonon impliqué est un mode de volume, le seul mode du volume qui correspond avec cette vibration est le mode LO du hBN, calculé à 199.7 meV (Fig. 3.10). Une vibration de 200 meV a également été mesurée à partir de répliques de phonons observées sur le signal de photoconductivité issu des niveaux profonds dans le gap (entre 2 et 3.6 eV) sur un monocristal de hBN [186].

Il faut noter que lorsque la résolution spectrale n'est pas suffisante pour résoudre la structure fine des répliques de phonons sur les spectres de luminescence ou lorsque la valeur de la vibration n'est pas mesurée à basse température, la fréquence obtenue peut varier entre 170 à 183 meV [22, 9, 220, 221]. C'est pourquoi le mode de phonon impliqué dans ce couplage a parfois été attribué au mode LO du hBN à 169 meV ( $1366 \text{ cm}^{-1}$ ), dégénéré avec le mode TO, actif en Raman, mais ne donnant pas lieu à une polarisation macroscopique.

Si l'on considère que le mode impliqué est un mode local (LVM), les vibrations sont induites par la déformation locale du réseau autour du défaut ou de l'impureté et ont

### 3.3 – La bande d’impuretés/défauts

---

donc des fréquences différentes de celles des modes du volume [134, 135]. Dans le cas du hBN, la bande de luminescence présentant les répliques de phonons marquées étant due à des niveaux d’impuretés ou de défauts, on peut penser que ce genre de couplage peut effectivement exister<sup>11</sup>. De plus, la différence de fréquence de vibration mesurée en PL et en PLE conforte cette proposition.

Cependant, nous possédons d’autres éléments qui favorisent plutôt l’attribution du mode de phonon à un mode du volume :

- Nous n’observons pas de répliques de phonons sur les spectres de luminescence du hBN LMI, qui a une structure proche du BN turbostratique (Fig. 3.5). Si le mode de vibration responsable de ces répliques était un LVM, il serait peu dépendant de la structure cristalline du hBN. Si la vibration est un mode de phonon du volume, les règles de sélection appliquées aux transitions optiques responsables des répliques de phonons sont annulées quand le réseau est trop déformé (pas de périodicité). Dans ce cas, il y a donc un couplage avec tous les modes de phonon LO dont les fréquences sont variables (dispersion en  $k$  (Fig. 3.10)) : on observe alors une large distribution de répliques de phonons, non repérables précisément. Ceci peut expliquer pourquoi ces répliques ne sont observées ni dans le BN turbostratique [20], ni dans le BN pyrolytique [220, 22], qui sont des structures similaires au hBN mais déformées (désordre dans les plans, fautes d’empilement, etc).
- Nous n’observons pas de répliques de phonons sur la bande d’impuretés d’une autre structure similaire au hBN : les nanotubes de BN multifeuillets. Ces résultats seront présentés dans le Chapitre 4.

On peut par ailleurs remarquer que, sur la Fig. 3.5, nous n’observons pas de répliques de phonons sur le spectre de CL du hBN Russie. Les analyses structurales sur cette poudre de hBN n’ont pas révélé de caractéristiques différentes de celles du hBN Aldrich et Starck. Cependant, comme nous ne connaissons pas sa méthode de synthèse, nous pouvons penser que sa composition chimique peut être quelque peu différente des autres poudres et être à l’origine des différences dans les spectres de luminescence. De plus, nous avons déjà observé ce genre de spectres sans répliques de phonons marquées sur des cristallites de hBN Aldrich en raison d’effets d’élargissement lorsqu’on applique un fort courant du faisceau d’électrons au cours des mesures de CL. En ce qui concerne la cristallite de hBN Russie (Fig 3.5), le courant appliqué (4 nA) sur ce cristal de faible épaisseur peut effectivement correspondre à une forte densité d’excitation.

#### Estimation du facteur de Huang Rhys, $S$

Dans notre cas, comme on a vu sur les spectres de PL que la structure de répliques de phonons s’ajoute à une bande large dès que les niveaux à haute énergie sont excités (Fig. 3.8), le facteur  $S$  peut plus précisément être évalué à partir des spectres de PL excités à 248 nm.

---

<sup>11</sup>La fréquence mesurée étant proche de la vibration  $E_{2g}$  de la liaison C-C dans la feuille de graphène, on peut penser à des modes LVM dus aux impuretés de carbone. De la même manière, les impuretés d’oxygène ou les lacunes d’azotes peuvent être à l’origine de ce type de LVM.

Pour déterminer précisément la valeur de  $S$ , il faut ajuster chaque réplique de phonons par une Gaussienne et calculer  $S$  à partir de l'équation 3.3.1. Un tel ajustement a été proposé par L. Museur et A. Kanaev sur les spectres de PL excités à 238.0 nm (4.43 eV) et à 279.9 nm (5.21 eV) et enregistrés à 9 K :  $S$  a été estimé dans ce cas à 1.3 [220]. Cependant, comme on peut le voir sur la Fig. 3.15, les raies de phonons présentent une sous-structure complexe qui ne permet pas une décomposition rigoureuse par des Gaussiennes. Il paraît donc difficile de donner une valeur exacte pour le facteur  $S$  à partir de ce type d'analyse. Cependant, la ZPL étant la plus intense à 5 K (Fig. 3.9), on peut à première vue proposer que  $S \leq 1$ .

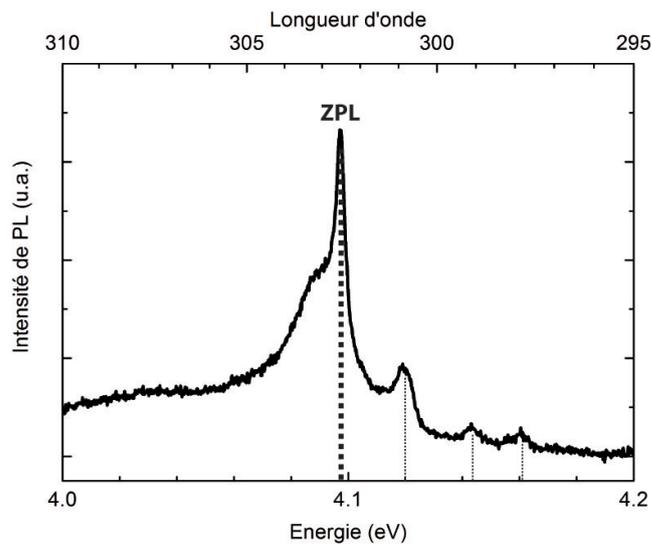


FIG. 3.15 – Spectre de PL de la ZPL montrant la sous-structure à 300.9 nm (4.12 eV), 299.2 nm (4.14 eV) et 298.1 nm (4.16 eV) -  $\lambda_{exc}=193$  nm, T= 5 K

### Sous-structure de la ZPL : les autres niveaux électroniques

En regardant précisément la ZPL, on constate qu'elle présente une sous-structure à plus haute énergie en émission et à plus basse énergie en excitation (Fig. 3.14). Cette sous-structure est repérée sur les Fig. 3.14 et Fig. 3.15 par des traits noirs en pointillés : elle est constituée de pics à 300.9 nm (4.12 eV), 299.2 nm (4.14 eV), 298.1 nm (4.16 eV). Le fait que cette structure soit à la même position en excitation et en émission montre qu'elle n'est pas due à des couplages avec d'autres modes de vibration comme des LVM ou d'autres modes du volume. Ces pics peuvent donc correspondre à des niveaux électroniques discrets, dans le gap. On retrouve d'ailleurs cette même structure sur la 1PL observée sur les spectres d'émission (Fig. 3.14) : cela montre que ces niveaux sont également couplés avec les phonons.

On pourrait penser que ces pics sont des états induits par un couplage spin-orbite qui lèverait la dégénérescence du niveau correspondant à la ZPL. Ceci est peu plausible pour des éléments légers comme le bore et l'azote.

On peut finalement proposer que ces niveaux électroniques soient dus à des défauts ou des impuretés différents ou de symétrie différente. Des mesures complémentaires sont

### 3.3 – La bande d’impuretés/défauts

nécessaires pour connaître la nature exacte de ces pics. Pour cela, il serait intéressant de comparer les spectres de luminescence de monocristaux de hBN contenant certains types de défauts structuraux ou certaines impuretés connus, qui auraient été introduits intentionnellement et de manière contrôlée lors de la croissance. Ce type d’échantillons pourrait être synthétisé en épitaxie par jet moléculaire et pourrait permettre de corréler certains défauts et impuretés avec l’observation de transitions optiques à ces énergies.

#### Sous-structure de la ZPL : les couplages avec des LVM

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.16, la ZPL présente aussi sur les spectres d’émission une sous-structure à plus basse énergie, constituée de bandes larges. Il est difficile de dire si cette structure est visible sur les spectres d’excitation car la résolution spectrale est moins bonne et le niveau de bruit plus grand (Fig. 3.14). Si l’on décompose le spectre d’émission de la ZPL, on peut la reproduire à partir de quatre Gaussiennes : une Gaussienne centrée à 302.6 nm (4.097 eV) et de largeur à mi-hauteur FWHM=3.5 meV (c’est la ZPL) et trois autres Gaussiennes plus larges et centrées à 303 nm (4.092 eV), 304 nm (4.079 eV) et 308 nm (4.026) (Fig. 3.16).

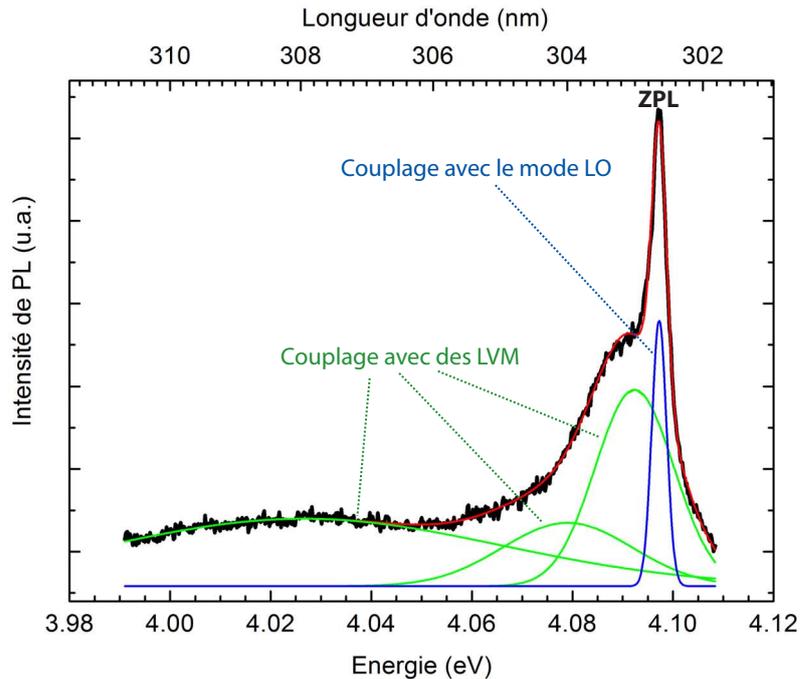


FIG. 3.16 – Spectre de PL montrant la structure fine de la ZPL ( $\lambda_{exc}=193$  nm,  $T=5$  K) - Les courbes vertes sont les composantes Gaussiennes de l’affinement (courbe rouge). La courbe bleue correspond à la ZPL.

Ces signaux larges décomposés par des Gaussiennes étant à plus basse énergie que la ZPL en émission, on peut les attribuer à des couplages avec d’autres modes de vibration. Les modes qui pourraient être impliqués sont d’autres modes du volume et/ou des LVM. Les bandes observées étant multiples et leurs écarts en énergie par rapport à la ZPL ne correspondant pas à la vibration de l’autre mode LO-TO du volume à 169 meV (Fig. 3.10), on peut penser que ces bandes sont dues à des couplages avec des modes de vibrations

locales. Il n'est pas possible d'estimer la vibration de ces LVM car on ne distingue pas de raies de phonons, même à basse température. Si ces courbes sont des enveloppes de raies de phonons, les répliques de phonons correspondantes sont très proches en énergie. Les énergies de vibrations de ces LVM sont donc beaucoup plus faibles que celle du mode LO. Des sous-structures de ce type ont déjà été observées dans d'autres matériaux dans lesquels le couplage principal était avec le mode LO et les couplages secondaires avec des LVM [217].

En résumé, l'analyse de la structure de la bande d'impuretés montre que les pics à 302.5, 318, 335 et 353 nm sont des répliques de phonons (ZPL, 1PL, 2PL et 3PL). Le mode de vibration prédominant impliqué dans ce couplage électron-phonon est le mode LO du hBN à  $1610\text{ cm}^{-1}$  (199.7 meV). Le fait que la structure des répliques de phonons soit si marquée semble plutôt dû à la forte énergie de cette vibration (199.7 meV) plutôt qu'à un fort couplage électron-phonon (facteur  $S \leq 1$ ).<sup>12</sup> L'analyse de la structure fine de la ZPL montre qu'il existe des couplages avec d'autres modes de vibration qui sont vraisemblablement des modes locaux (LVM). On remarque aussi des pics proches de la ZPL en émission et en excitation, à 300.9 nm (4.12 eV), 299.2 nm (4.14 eV) et 298.1 nm (4.16 eV). Ces émissions semblent être dues à d'autres niveaux électroniques dans le gap dont les énergies sont voisines. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour confirmer les hypothèses proposées sur l'interprétation de ces sous-structures.

Même si l'interprétation de cette bande de luminescence comme étant une bande de défauts ou d'impuretés est aujourd'hui confirmée [7, 16, 32, 182], il n'existait pas de mesures expérimentales au début de cette thèse prouvant expérimentalement son origine. C'est pourquoi nous avons réalisé d'autres mesures complémentaires.

### 3.3.3 Mise en évidence de la nature de l'émission à 4 eV

#### 3.3.3.1 La saturation à forte densité d'excitation

Les bandes de luminescence ou d'absorption dues à des niveaux profonds dans le gap ont un comportement spécifique en fonction de la densité d'excitation. En effet, ces niveaux sont des états plus ou moins localisés qui ont une densité de porteurs finie. Ainsi, lorsqu'on injecte une très grande densité de porteurs, il est possible de saturer les niveaux électroniques, ce qui se traduit par la saturation de l'intensité des bandes d'émission.

Au cours de cette thèse, nous avons d'abord essayé en PL d'augmenter la puissance du laser pour augmenter la densité de porteurs et éventuellement observer la saturation de cette bande d'émission. Le problème que nous avons rencontré est que, lorsqu'on augmente trop la puissance du laser, les poudres, déposées sur les lames de silice UV, se décollent. Il ne nous a donc pas été possible de faire ce type de mesures à des fortes puissances laser. Des mesures de PL ( $\lambda_{exc}=213$  et 210 nm) ont tout de même permis d'étudier l'évolution de l'intensité des raies de phonons en fonction de la puissance du laser avant la saturation. Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, nous trouvons que l'intensité des raies de

---

<sup>12</sup>Le couplage électron-phonon dans hBN sur les niveaux dans le gap n'est pas fort en comparaison au même couplage dans le cBN, la valeur du facteur  $S$  dans ce cas étant de l'ordre de 5 [222, 15].

### 3.3 – La bande d’impuretés/défauts

phonons évolue linéairement avec la puissance, comme ce qui avait déjà été observé en PL excitée à 244 nm par Wu *et al.* en 2004 [9]. Une évolution linéaire avec la densité d’excitation avant la saturation est cohérente avec l’interprétation proposée de niveaux isolés dans le gap.

Nous avons ensuite fait ces mesures en CL, en augmentant le courant du faisceau d’électrons. Sur la Fig. 3.17, les spectres de CL d’un ensemble de cristallites de hBN enregistrés entre 10 nA et 60 nA sont représentés. Le spectre enregistré à faible courant (10 nA) montre une bande d’impuretés environ 10 fois plus intense que la bande excitonique. Lorsque le courant est augmenté, l’intensité de la bande d’impuretés reste approximativement constante alors que celle de la bande excitonique augmente jusqu’à devenir aussi intense. Ces mesures ont été les premières montrant que la bande d’impuretés sature à forte densité d’excitation et que la bande excitonique n’est pas encore saturée pour un courant de 60 nA.

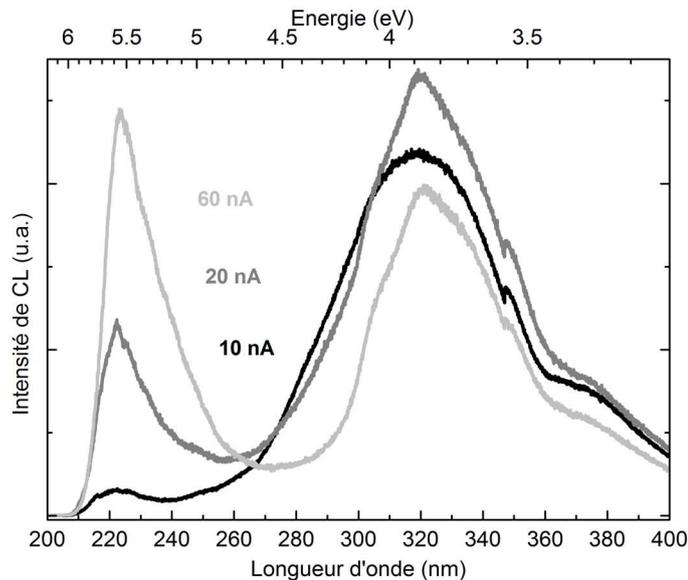


FIG. 3.17 – Spectres de CL d’un ensemble de cristallites de hBN Aldrich à 10 nA, 20 nA et 60 nA - T=300 K.

Afin d’obtenir des spectres plus résolus et d’observer plus précisément ce phénomène, nous avons enregistré des spectres de CL de plusieurs microcristaux individuels à 300 K, 100 K et 6 K en variant la densité d’excitation. Les spectres de CL enregistrés à 6 K sur la cristallite de la Fig. 3.21 sont présentés sur la Fig. 3.18 en fonction du courant<sup>13</sup>. On observe clairement que, pour les courants les plus forts (35 et 64 nA), l’intensité maximale de la bande reste constante et les raies de phonons s’élargissent quand le courant augmente et sont donc de moins en moins résolues. Il faut également remarquer que quelle que soit la densité d’excitation, on n’observe pas de décalage en énergie des raies de phonons.

<sup>13</sup>Les valeurs de courants appliqués lors de ces mesures sont : 400 pA, 1.4 nA, 4.9 nA, 17.6 nA, 23 nA, 35 nA et 64 nA.

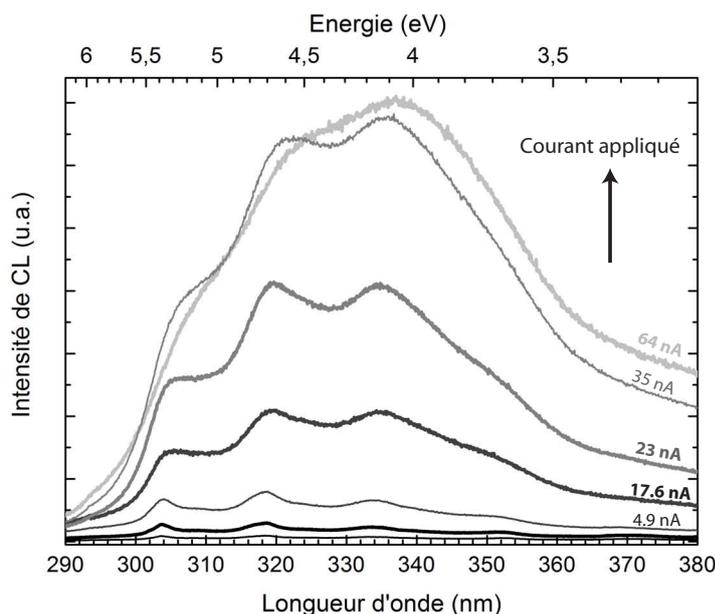


FIG. 3.18 – Spectres de CL d'un microcristal de hBN Aldrich en fonction du courant appliqué -  $T=6$  K.

En résumé, ces mesures de CL montrant la saturation de la bande de luminescence autour de 300 nm apportent la preuve que celle-ci est bien une bande due à des niveaux profonds dans le gap.

### 3.3.3.2 Evolution en fonction de la température

Les mesures décrites ci-dessus apportent des éléments importants pour vérifier la nature de cette bande mais ne permettent pas de déterminer si ces transitions sont entre un niveau dans le gap et la bande de valence ou de conduction ou entre des niveaux donneurs et accepteurs. Pour approfondir cette question, nous avons enregistré des spectres de CL et de PL en fonction de la température.

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.19, les positions des raies de phonons ne dépendent pas de la température. Le zoom sur la ZPL montre d'ailleurs clairement ce résultat et montre aussi que les largeurs à mi-hauteur des raies de phonons s'affinent à basse température.

La stabilité des positions des raies de phonons avec la température (Fig. 3.19) et avec la densité d'excitation (Fig. 3.18) indique que les transitions à l'origine de cette bande ne sont pas du type donneur-accepteur (DAP). Les énergies des émissions relatives à ces transitions étant dépendantes des distances entre les paires donneur-accepteur, elles varient en fonction de ces deux paramètres. Ceci sera discuté dans la section 3.4.2.2.

Ces mesures nous permettent donc d'attribuer cette bande à une bande d'impuretés et/ou de défauts due à des niveaux dans le gap et issue d'une transition entre ces niveaux profonds et la bande de valence ou de conduction.

### 3.4 – La bande excitonique

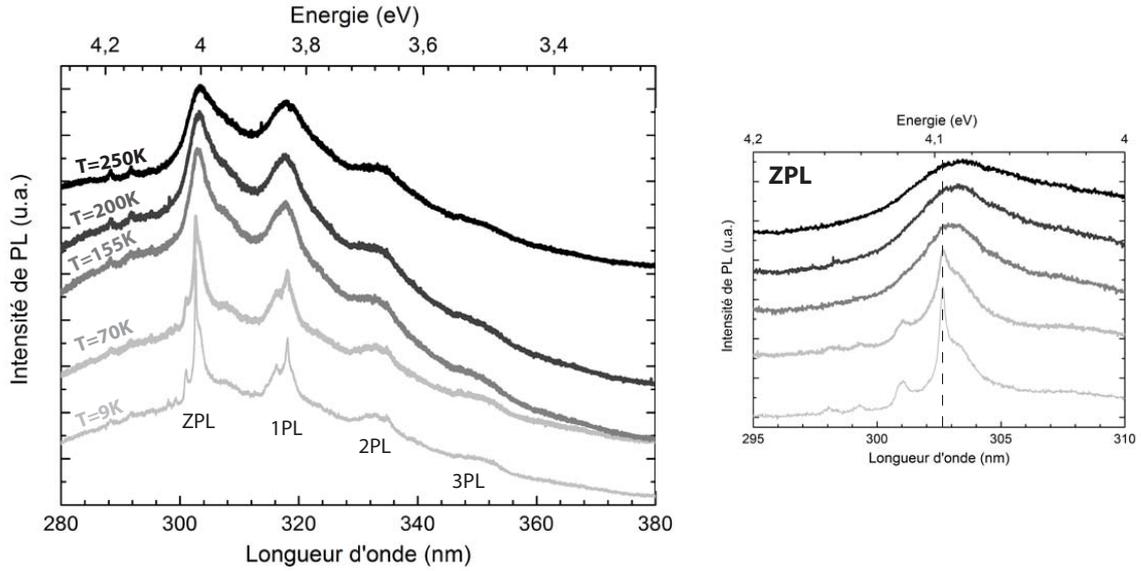


FIG. 3.19 – Spectres de PL ( $\lambda_{exc}=193$  nm) du hBN à différentes températures - (droite) Zoom sur la ZPL.

## 3.4 La bande excitonique

Comme nous l'avons vu sur la Fig. 3.5, les bandes de luminescence UV de cristallites individuelles de hBN sont constituées de plusieurs pics avec des intensités relatives variables et dépendantes du cristal. Après bien des controverses, la conjonction de mesures précises de CL sur un monocristal [7] et de calculs théoriques sophistiqués [1] a permis en 2006 d'attribuer l'émission à 215 nm à la recombinaison de l'exciton libre du hBN (Free Exciton, FX). La bande à 227 nm a ensuite été attribuée à la recombinaison d'excitons liés à des défauts structuraux du hBN. Cette interprétation s'appuie sur nos observations présentées dans les sections 3.4.1.1 et 3.4.1.2 [223] et sur les expériences de Taniguchi et Watanabe [176]. Ceux-ci ont observé une augmentation de l'intensité de cette bande et la disparition du pic à 215 nm après avoir introduit mécaniquement<sup>14</sup> des défauts dans un monocristal de hBN (Fig. 3.20). Après recuit, les auteurs observent que la structure de la bande excitonique redevient identique à celle d'un cristal non déformé (maximum à 215 nm) mais que l'intensité lumineuse de la bande UV est plus faible qu'avant déformation.

Dans cette partie, nous présenterons les résultats qui nous ont permis d'interpréter les différents pics constituant la bande UV du hBN.

### 3.4.1 Analyses en CL et en MET de microcristaux individuels

De manière simultanée à l'étude de Watanabe *et al.* [176], nous avons enregistré des images monochromatiques sur des microcristaux de hBN isolés, centrées sur les longueurs d'onde des pics de la bande UV. Sur la Fig. 3.21, nous constatons que les images monochromatiques d'un cristal de hBN à 215 nm et à 227 nm ne montrent pas la même distribution spatiale de lumière. L'image à 215 nm, *i.e.* l'image de luminescence sur l'exciton libre du

<sup>14</sup>En pratique, ils ont observé cette modification spectrale en enregistrant le spectre de CL d'un monocristal de hBN avant et après l'avoir pressé entre deux doigts sous atmosphère inerte.

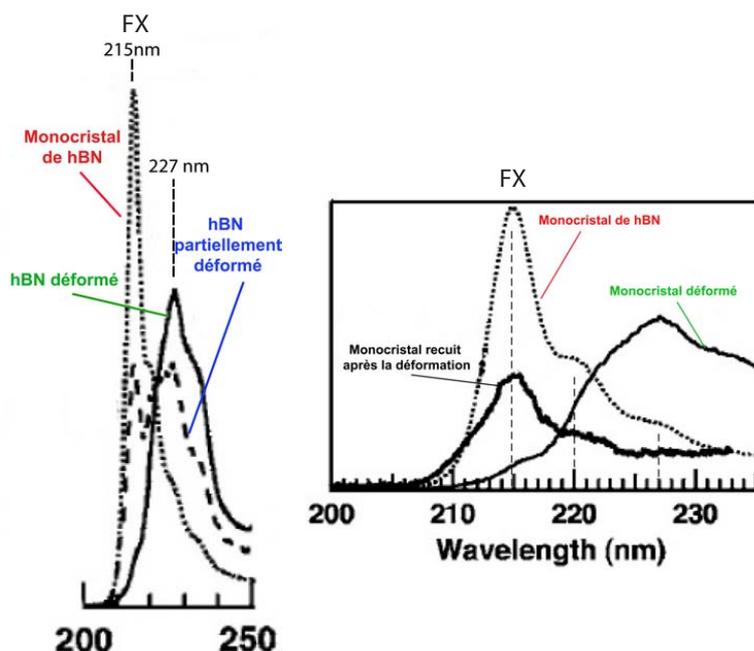


FIG. 3.20 – Spectres de CL de la bande excitonique d'un monocristal de hBN avant et après déformation [176].

hBN, est relativement homogène tout le long du cristal. L'émission lumineuse à 227 nm est, elle, localisée sur des lignes.

- Sur l'image à 215 nm, on constate que des zones sur le cristal sont plus luminescentes que d'autres : elles correspondent aux endroits où le cristal est suspendu dans le vide, sur un trou de la peau de carbone, comme indiqué sur la Fig. 3.22. Ce phénomène sera plus détaillé dans le Chapitre 4 dans le cadre de l'étude des nanotubes de BN. Il semble être dû à un transfert de charge des paires électron-trou créées dans le hBN vers la peau de carbone amorphe, conductrice. On observe le même contraste pour l'image de CL monochromatique centrée à 303 nm, sur la bande d'impuretés. Le fait que l'image de CL à 215 nm montre une distribution homogène de la lumière est cohérent avec l'attribution de cette bande à la recombinaison des excitons libres. En effet, même si les excitons du hBN ont une faible extension spatiale (type quasi-Frenkel), ils peuvent se déplacer dans le cristal par des sauts d'un site à l'autre.
- En ce qui concerne l'image à 227 nm (Fig. 3.21), l'émission est localisée sur des lignes ; ce type de localisation est caractéristique d'excitons liés à des défauts ou des impuretés [224, 225, 226]. Ces premières mesures sur un cristal de hBN isolé montrant la distribution spatiale de ces émissions permettent donc de confirmer les interprétations suggérées par Watanabe *et al.* sur la nature des bandes de luminescence à ces longueurs d'onde.

### 3.4 – La bande excitonique

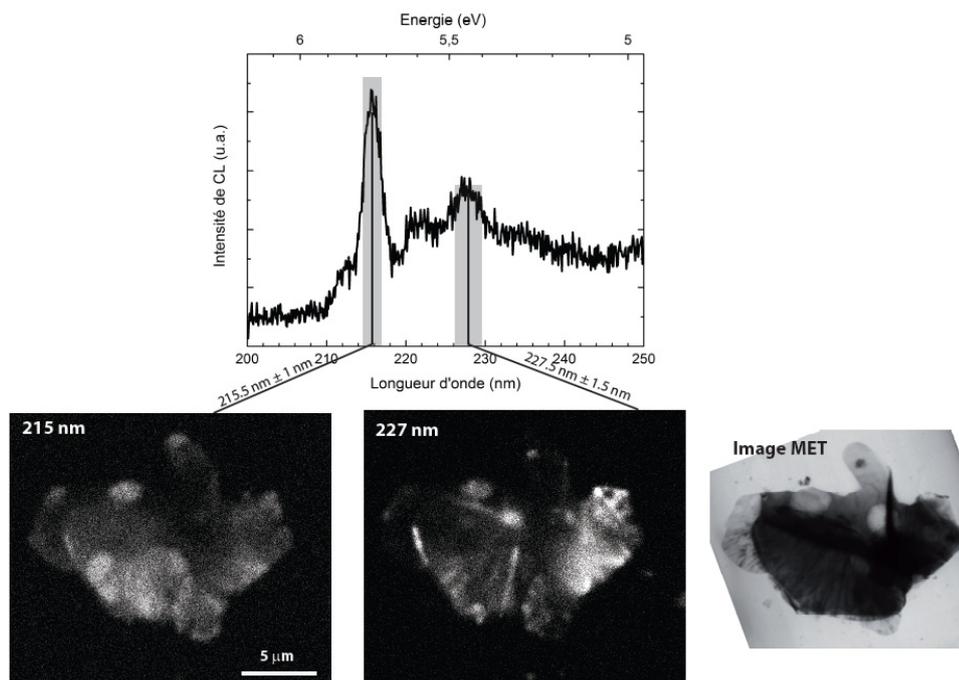


FIG. 3.21 – Spectre de CL et images de CL monochromatiques à 215.5 nm et 227.5 nm du cristal de hBN Aldrich - T=6 K.

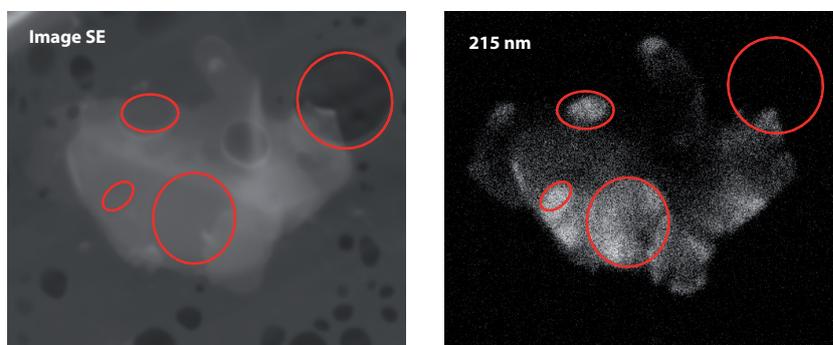


FIG. 3.22 – Images du cristal de hBN (Aldrich) en électrons secondaires (SE) et en CL à 215 nm. Les cercles rouges indiquent les trous de la peau de carbone amorphe.

Etant donné l'épaisseur de ce cristal, il n'a pas été possible de faire d'analyses structurales en champ clair et champ sombre sur cette cristallite pour étudier la nature des lignes observées à 227 nm. Nous avons donc poursuivi cette étude sur d'autres cristallites plus fines, en enregistrant d'autres images monochromatiques et en analysant finement leur structure cristalline.

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.23, quelle que soit la cristallite de hBN, les images à 215 nm et celles à 220 et 227 nm montrent des distributions spatiales de lumière différentes. Il est intéressant de remarquer que les images à 220 nm sont quasiment identiques à celles à 227 nm et montrent aussi une luminescence localisée.

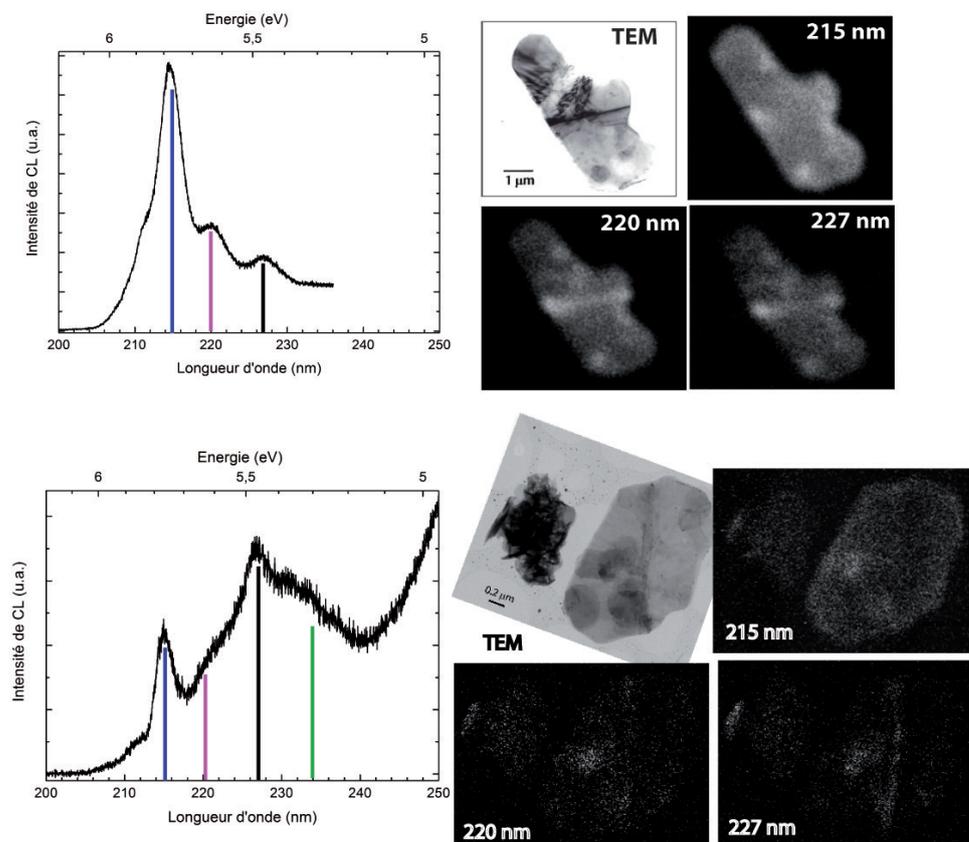


FIG. 3.23 – Spectres de CL et images de CL monochromatiques à 215, 220 et 227 nm de deux cristallites de hBN - T=100 K, (haut) hBN Aldrich, I=10 nA et (bas) hBN Starck, I=0.9 nA.

Afin de connaître la nature de ces zones luminescentes à 220 et 227 nm, nous avons analysé ces cristallites en MET par les méthodes de champ clair et champ sombre. Le principe de ces techniques est présenté dans le Chapitre 2. L'analyse du microcristal de hBN Starck n'est pas présentée car il est posé sur d'autres cristallites diffractantes qui rendent l'analyse et l'interprétation des images MET complexes.

### 3.4.1.1 Analyses en champ clair et champ sombre

En orientant le cristal de hBN Aldrich de la Fig. 3.23 dans le plan des feuillets, c'est-à-dire en axe de zone (001), on peut déterminer qu'il est en fait constitué de deux domaines monocristallins, séparés par une interface notée 1 sur la Fig. 3.24. Les images en champ clair présentées sur la Fig. 3.24 (b) et (c) correspondent à deux orientations du cristal telles que l'un ou l'autre des grains soient orientés en axe de zone (001). Le double contraste observé sur ces images montre les deux orientations du cristal (la zone sombre est la partie en axe de zone). La désorientation des grains l'un par rapport à l'autre est évaluée par les angles  $\alpha$  et  $\beta$  indiqués sur la Fig. 3.24. Ces angles correspondent aux rotations appliquées au cristal pour orienter un domaine ou l'autre en axe de zone. Les valeurs de ces deux angles sont respectivement  $3.65^\circ$  et  $8^\circ$ . L'interface que l'on observe entre les deux domaines

### 3.4 – La bande excitonique

monocristallins (notée 1) est un joint de grains.

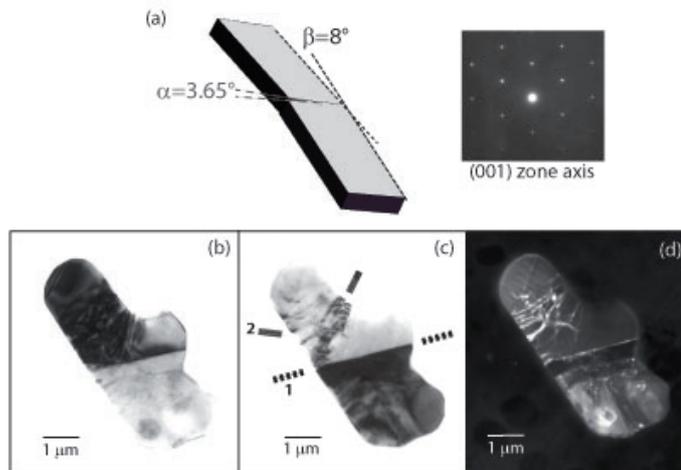


FIG. 3.24 – (a) Schéma représentatif de la structure du microcristal de hBN Aldrich analysé - (b et c) Images en champ clair orientées en axe de zone (001) et (d) image en champ sombre. Un cliché de diffraction électronique dans l'axe de zone (001) est présenté dans l'encart.

Sur ces images en champ clair, on peut également distinguer plusieurs défauts structuraux présents dans ces grains tels que des dislocations assemblées en réseaux et orientées dans des directions cristallines précises (notées 2 sur la Fig. 3.24). On peut d'ailleurs observer plus précisément ces réseaux de dislocations sur l'image en champ sombre du cristal (Fig. 3.24 (d)). Cette image est obtenue avec la réflexion (150) de l'axe de zone (001).

#### 3.4.1.2 Corrélation entre la structure cristalline et les émissions lumineuses

En confrontant les informations obtenues par l'analyse MET du cristal avec les images monochromatiques de CL centrées à 220 nm et 227 nm et présentées sur la Fig. 3.25, on remarque clairement que la luminescence à ces longueurs d'onde est localisée exactement sur le joint de grains noté 1 et sur les réseaux de dislocations notés 2 sur les Fig. 3.24 et Fig. 3.25.

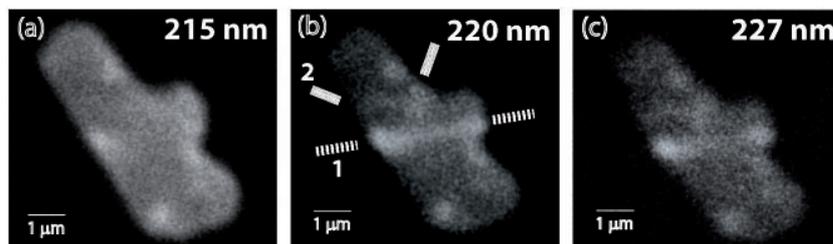


FIG. 3.25 – Images de CL monochromatiques du cristal de hBN.

Ces images de CL monochromatiques montrent donc bien que le pic à 215 nm n'a pas la même origine que ceux observés à 220 et 227 nm. La corrélation entre les images de CL monochromatiques et les images MET indique clairement que les émissions à 220 et 227

nm du hBN sont localisées sur des défauts structuraux, et plus précisément sur des joints de grains et des dislocations. Les excitons responsables de ces émissions sont donc soit des excitons liés à ce type de défauts, soit des excitons liés à des impuretés situées sur ces défauts. Cette dernière hypothèse paraît peu probable car Watanabe *et al.* ont observé les mêmes émissions sur un monocristal très pur [176]. Des mesures locales et quantitatives de la composition chimique (en EELS et en EDX) sur les lignes de défauts luminescentes à ces longueurs d'onde pourraient fournir des informations plus détaillées sur ce point.

Il faut préciser que les défauts ou impuretés sur lesquels les excitons se piègent ne sont pas du même type que ceux responsables des niveaux profonds dans le gap. En effet, les images de CL monochromatiques centrées sur la bande de luminescence autour de 300 nm présentent toujours des distributions de lumière homogènes (Fig. 3.7) et ne montrent pas de localisation du même type que celles observées à 220 et 227 nm.

Le fait que les images monochromatiques à 220 et 227 nm montrent la même distribution spatiale de lumière indique que ces émissions sont similaires. Elles peuvent être attribuées soit à des répliques de phonons, soit à des états quantifiés d'un même exciton ou soit à deux sites de piégeage des excitons (différents type de défauts ou impuretés).

- En ce qui concerne la première hypothèse, il est difficile de mesurer un écart précis entre les deux pics qui sont larges et se superposent. L'écart entre les émissions à 220 nm (5.63 eV) et 227 nm (5.46 eV) est approximativement 170 meV ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est proche de l'énergie du mode TO-LO du hBN à 169 meV ( $1366\text{ cm}^{-1}$ ). Cependant, comme on l'a vu précédemment lors de l'analyse du couplage électron-phonon sur les niveaux dans le gap, il paraît peu probable d'observer des répliques de phonons pour ce mode TO-LO à 169 meV et pas pour le mode LO à 199.7 meV, à l'origine du couplage sur les niveaux dans le gap.
- En ce qui concerne les deux autres hypothèses, aucune mesure ne permet actuellement d'en valider une. Des expériences de spectroscopie de luminescence à 2 photons<sup>15</sup> pourraient donner des informations sur la structure fine des niveaux excitoniques. Des calculs théoriques permettant de déterminer les énergies de localisation des excitons liés à certains types de défauts seraient également intéressants à réaliser pour connaître les différents pièges possibles pour ces excitons et les niveaux d'énergie correspondants.

En conclusion, il est intéressant de remarquer que, comme on peut le voir sur les Fig. 3.5 et Fig. 3.20, la forme de la bande de luminescence UV d'un cristal de hBN est révélatrice de sa structure cristalline :

- Lorsque l'intensité est maximale à 215 nm, le cristal observé a une structure similaire à celle d'un monocristal de hBN. C'est le cas pour les microcristaux de hBN Aldrich et Russie de la Fig. 3.5. L'analyse structurale en MET de la cristallite de hBN Aldrich confirme d'ailleurs que ce microcristal est constitué de deux domaines monocristallins.
- Lorsque le maximum est situé à 227 nm et que l'on observe encore le pic à 215 nm, comme pour le spectre du hBN Starck, le cristal a une structure intermédiaire,

---

<sup>15</sup>Les règles de sélection étant modifiées, la spectroscopie de luminescence à 2 photons permet de sonder les niveaux électroniques de parités différentes à ceux sondés en luminescence.

### 3.4 – La bande excitonique

---

c'est-à-dire qu'il est partiellement déformé.

- Lorsque le maximum est à 227 nm ou à 234 nm et que l'on n'observe pas d'émission à 215 nm, la structure du cristal est déformée. C'est ce que l'on observe sur le spectre du hBN LMI, dont la structure est de type turbostratique.

#### 3.4.2 Mise en évidence de la nature excitonique

Afin d'approfondir l'analyse décrite ci-dessus et notamment de confirmer expérimentalement le caractère excitonique de cette bande UV, nous avons réalisé d'autres mesures spectroscopiques en PL et en CL, en variant la température, la densité d'excitation et en variant la longueur d'onde d'excitation en PL.

##### 3.4.2.1 Spectres de PL à différentes températures

La première expérience que nous avons faite pour vérifier l'interprétation proposée ci-dessus est de comparer les spectres de luminescence du hBN à différentes températures. En effet, selon le type de recombinaison excitonique, le comportement de l'intensité des bandes de luminescence en fonction de la température est variable : même si les recombinaisons excitoniques sont toujours favorisées à basse température, elles le sont d'autant plus pour des excitons liés, la localisation des charges étant favorisée à basse température.

Au cours de cette thèse, nous n'avons pas réussi à enregistrer des spectres de CL sur un cristal de hBN individuel à différentes températures sans modifier l'alignement optique.<sup>16</sup> Pour pouvoir comparer quantitativement les intensités des pics de la bande UV d'une température à l'autre, nous avons donc fait des mesures de PL excitée à 193 nm entre 5 K et 300 K sur un dépôt de poudres de hBN de type Aldrich. La mesure étant macroscopique et l'alignement n'étant pas modifié en changeant la température, les intensités des bandes sont bien comparables d'une température à l'autre.

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.26, la structure de la bande excitonique observée en PL est clairement modifiée en fonction de la température :

- A 300 K, la bande UV montre un maximum à 215 nm et un épaulement à plus basse énergie, jusqu'à environ 230 nm.
- Lorsque la température diminue, les pics constituant la bande s'affinent et leurs intensités augmentent. A 5 K, on distingue clairement des pics à environ 210, 215, 220, 222.5, 226.5 et 232 nm. Ces pics étant superposés, il n'est malheureusement pas possible d'estimer quantitativement les intensités intégrées et les largeurs à mi-hauteur de chaque raie en fonction de la température. Ces analyses sont normalement utilisées dans les autres semiconducteurs pour déterminer les énergies d'activation des excitons liés à des donneurs ou accepteurs en traçant les diagrammes d'Arrhénius [10, 137].
- L'augmentation de l'intensité des pics à 220 et 226.5 nm à basse température est beaucoup plus importante que celle du pic à 215 nm. A 5 K, on observe d'ailleurs que le pic à 226.5 nm est aussi intense que celui à 215 nm alors qu'à 300 K l'émission à 215 nm est dominante. Cette observation confirme l'interprétation proposée à partir

---

<sup>16</sup>Les tailles de sondes en CL étant de l'ordre de 100 nm, on observe une nette dérive de la zone sondée avec la température.

des spectres et des images monochromatiques de CL : les pics à 220 et 226.5 nm, favorisés à basse température, se comportent bien comme des émissions lumineuses dues à des excitons liés.

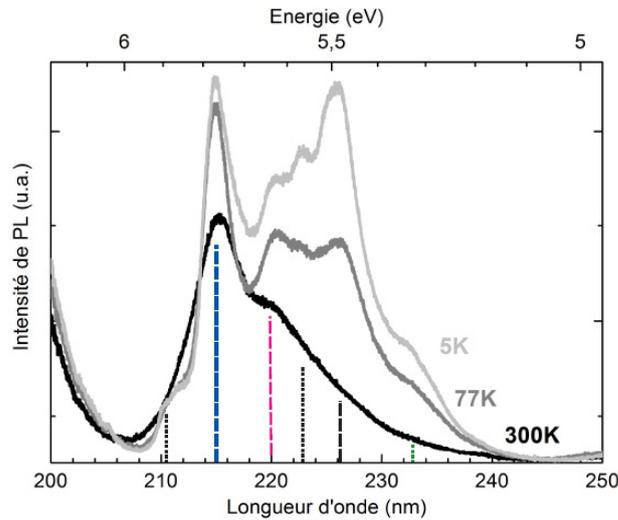


FIG. 3.26 – Spectres de PL ( $\lambda_{exc}=193$  nm) d'un dépôt de poudres de hBN Aldrich à 5 K, 77 K et 300 K. Les spectres sont corrigés de la réponse instrumentale - Résolution spectrale : 0.05 nm.

Il est intéressant de noter que le spectre de PL de cette poudre excitée à 193 nm et à 300 K est très similaire à celui d'un monocristal de hBN à la même température [7, 16, 176] : il présente un maximum à 215 nm avec une largeur à mi-hauteur identique (FWHM $\sim$ 450 meV). En revanche, lorsque la température diminue, le spectre de PL de la poudre devient comparable au spectre de CL d'un monocristal de hBN partiellement déformé, comme présenté sur la Fig. 3.20. Ceci est cohérent avec les interprétations précédentes puisque le spectre de PL d'une poudre est un moyennage des spectres de toutes les cristallites individuelles la constituant.<sup>17</sup>

Les résultats de ces mesures sont par ailleurs en contradiction avec certaines affirmations publiées récemment. En effet, l'équipe de Watanabe a récemment affirmé [32] que l'observation d'une émission intense à 215 nm à température ambiante est caractéristique d'un cristal de hBN très bien cristallisé et présentant un faible taux d'impuretés. Il a également été indiqué que la faible intensité de "l'épaulement" autour de 227 nm observé sur les spectres à 300 K est un signe de la bonne qualité du cristal et de sa faible quantité de défauts. Ces remarques énoncées par l'équipe de Watanabe [32] sont toutes deux invalidées par nos mesures sur les poudres de hBN puisqu'elles présentent une quantité

<sup>17</sup>Comme nous l'avons observé en MET et en CL sur différents microcristaux individuels d'une même poudre, le degré de cristallinité des cristallites peut varier d'une cristallite à l'autre, à l'origine de variations dans leurs spectres de luminescence (Fig. 3.5). Le spectre de PL de l'ensemble de ces microcristaux étant un moyennage des signaux, il est donc équivalent à celui d'un cristal partiellement déformé. Ceci est notamment observable à basse température où la localisation des excitons autour des défauts/impuretés est favorisée.

### 3.4 – La bande excitonique

et une variété de défauts largement supérieures à un monocristal et des taux d'impuretés probablement bien plus élevés. Nous pensons que la structure de la bande de luminescence UV à 300 K n'est pas révélatrice de la qualité cristalline mais que c'est plutôt sa largeur à mi-hauteur qui peut en être un indicateur : si le cristal est très bien cristallisé, les pics correspondants aux excitons liés doivent être très peu intenses quelle que soit la température et donc "l'épaulement" à 300 K peut même être inexistant. En ce qui concerne les émissions à 220 et 226.5 nm favorisées à basse température, c'est plutôt le rapport de l'intensité du pic à 215 nm avec celles des pics à 220 et 226.5 nm qui est caractéristique du degré de cristallinité du matériau.

En résumé, la comparaison des spectres de PL à différentes températures apporte la confirmation que les pics à 220 et 226.5 nm n'ont pas la même nature que le pic à 215 nm. L'évolution en température des intensités de ces pics montre que les émissions à 220 et 226.5 nm sont favorisées à basse température et, donc, qu'elles sont bien relatives à des excitons liés (Bound Excitons, BX). La finesse des mesures de PL (résolution spectrale et longueur d'onde d'excitation) permet par ailleurs d'observer nettement d'autres pics dans la bande de luminescence UV du hBN, déjà distinguables en CL (Fig. 3.23). Comme indiqué sur la Fig. 3.27, des pics supplémentaires à 210.0 nm, 211.4 nm, 222.5 nm et 232.6 nm sont repérés. Ces pics ont d'ailleurs également été observés mais pas interprétés par Watanabe *et al.* [7] en CL à 83 K sur un monocristal de hBN mais avec des intensités relatives différentes (Fig. 3.27).

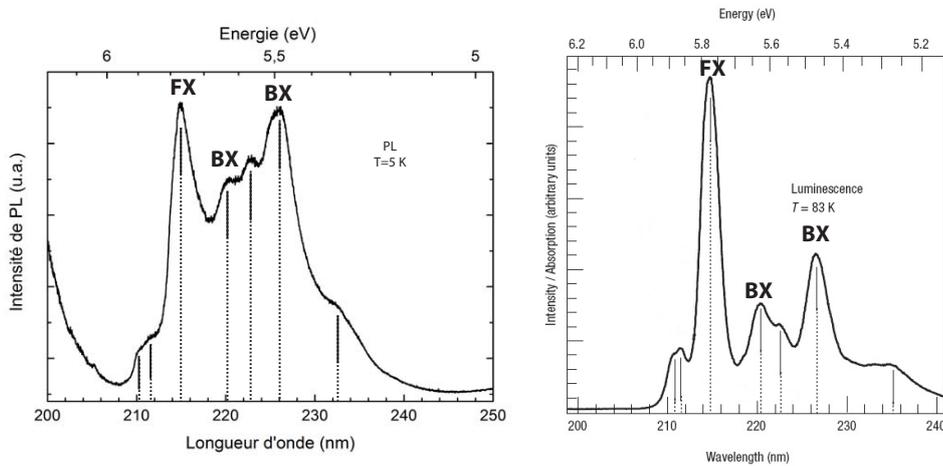


FIG. 3.27 – (gauche) Spectre de PL de la poudre de hBN Aldrich,  $T=5$  K,  $\lambda_{exc}=193$  nm ; (droite) Spectre de CL d'un monocristal de hBN -  $T=83$  K [7].

#### 3.4.2.2 La transition donneur-accepteur : q-DAP

En ce qui concerne l'émission à plus basse énergie, observée à environ 233 nm, l'augmentation de son intensité lumineuse à basse température n'est pas aussi nette que celle des autres pics (Fig. 3.26). Cette émission étant à plus basse énergie que celle de l'exciton libre à 215 nm, elle pourrait, de la même manière que les émissions à 220 et 226.5 nm, être attribuée à des excitons liés à des défauts ou à des impuretés. Cependant, la différence

dans la variation de son intensité en fonction de la température par rapport aux pics à 220 et 226.5 nm ne renforce pas cette interprétation.

Fin 2007, des mesures de PLE et de PL résolue en temps réalisées par L. Museur et A. Kanaev ont permis d'attribuer cette bande à une transition de type donneur-accepteur (notée q-DAP) [22].

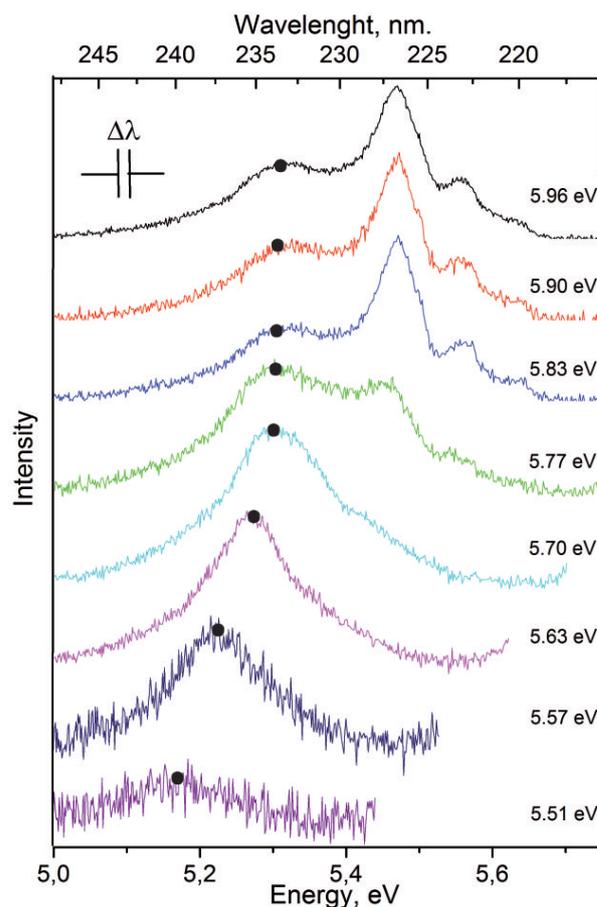


FIG. 3.28 – Spectres de PL à différentes longueur d'onde d'une poudre de hBN pressée - excitation : rayonnement synchrotron,  $T=9$  K [22].

L. Museur et A. Kanaev ont enregistré les spectres de PL de la bande UV en excitant à différentes longueurs d'onde entre 225 nm (5.51 eV) et 208 nm (5.96 eV) (Fig. 3.28). Ces expériences montrent que cette transition n'est pas de nature excitonique car sa position en énergie varie en fonction de la longueur d'onde d'excitation, comme indiqué sur la Fig. 3.28. Ce phénomène est en effet typique des transitions DAP car l'énergie d'émission dépend de la distance entre les donneurs et accepteurs à l'origine de la transition [133, 134, 137].

Dans le cas d'un semiconducteur avec des niveaux donneurs et accepteurs dans le gap (énergie du gap  $E_g$ ), l'excitation optique ionise les niveaux donneurs et accepteurs initialement neutres (notés  $D^0$  et  $A^0$ ), d'énergies d'ionisation  $E_D$  et  $E_A$  évaluées respectivement par rapport au bas de la bande de conduction et au haut de la bande de valence (Fig.

### 3.4 – La bande excitonique

3.29). Les électrons et les trous respectivement sur les niveaux donneurs et accepteurs devenus ionisés (notés  $D^+$  et  $A^-$ ) peuvent se recombiner radiativement à partir de la réaction :



À première vue, on peut penser que les photons émis lors de ces transitions donneur-accepteur ont une énergie :

$$\hbar\omega = E_g - E_A - E_D$$

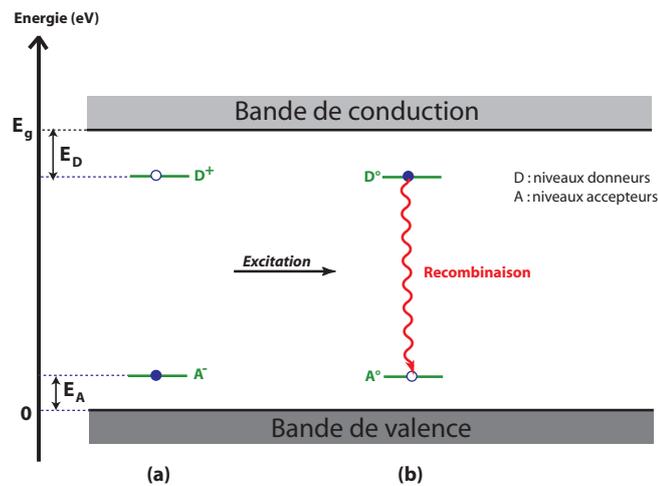


FIG. 3.29 – (a) Schéma des niveaux électroniques des donneurs et accepteurs ionisés, avant excitation optique. (b) Schéma de ces niveaux neutres après excitation.

Toutefois, les donneurs et accepteurs ionisés, distants les uns des autres d'une distance  $R$ , sont en interaction coulombienne égale à  $-e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r R)$ , avec  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du milieu. L'énergie des photons émis lors d'une transition DAP dépend donc de la distance  $R$  entre les donneurs et les accepteurs :

$$\hbar\omega = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r R)}$$

Ainsi, lorsqu'on excite en résonance une transition donneur-accepteur, on peuple sélectivement des niveaux donneurs et accepteurs qui correspondent dans le cristal à des donneurs et des accepteurs à une certaine distance l'un de l'autre. La longueur d'onde d'émission correspond alors à la recombinaison de ces paires donneur-accepteur spécifiquement excitées. Expérimentalement, on observe donc un décalage de l'émission lorsque la longueur d'onde d'excitation varie, tout en restant en résonance avec les transitions DAP. Dès que l'énergie d'excitation devient supérieure à la transition donneur-accepteur de plus haute énergie, l'émission lumineuse ne se déplace plus en énergie. C'est ce que les auteurs observent clairement pour  $\lambda_{exc} < 217 \text{ nm}$  ( $E_{exc} > 5.7 \text{ eV}$ ) [22].

Par ailleurs, les auteurs ont mesuré des différences en PL résolue en temps, entre la décroissance temporelle de l'émission à 234 nm et celles des pics à plus hautes énergies

[22]. La trace temporelle de l'émission à 234 nm (5.3 eV) pour  $\lambda_{exc} < 217$  nm est multi-exponentielle et les temps de décroissance sont plus longs que ceux des émissions à plus haute énergie, montrant une décroissance mono-exponentielle ( $\tau=2.5$  ns). Nous avons également observé cette différence dans le temps de décroissance de cette émission par rapport aux émissions excitoniques en CL résolue en temps. Les résultats seront présentés dans la section 3.4.3.1.

Les mesures décrites ci-dessus, réalisées par L. Museur et A. Kanaev [22], montrent clairement que l'émission observée à plus basse énergie dans la bande UV du hBN est due à une transition donneur-accepteur (q-DAP). Nous utiliserons donc ce résultat dans la suite de ce manuscrit.

### 3.4.2.3 Spectres de luminescence en fonction de la densité d'excitation

Afin de vérifier les interprétations proposées pour les émissions à 215 nm (exciton libre), 220 nm et 226.5 nm (excitons liés) et pour essayer de connaître la nature des émissions à 210, 211.4 et 222.5 nm (Fig. 3.27), nous avons réalisé des mesures de luminescence en variant la densité d'excitation.

#### Spectres de CL à courant variable

Les spectres de CL d'un microcristal de hBN enregistrés à différents courants du faisceau d'électrons (entre 100 pA et 10 nA) sont présentés sur la Fig. 3.30. Dans cette gamme de courant, le spectre de CL est constitué de pics à 210, 211, 215, 220 et 227. On remarque que, pour ce cristal, la bande à 234 nm (q-DAP) n'est pas très marquée. On n'observe pas de décalage en énergie pour ces pics en fonction du courant mais on constate un léger changement dans leurs intensités relatives. Lorsqu'on trace l'intensité de ces pics en fonction du courant appliqué ( $I$ ), on trouve pour chaque raie un comportement sous-linéaire. Les intensités des pics à 211, 215, 220 et 227 nm évoluent respectivement en  $I^{0.93}$ ,  $I^{0.86}$ ,  $I^{0.83}$  et  $I^{0.78}$ . Ce résultat est comparable à ceux obtenus de la même manière en CL sur le GaN [227]. La non linéarité de l'évolution de l'intensité de CL en fonction de la densité d'excitation est inhabituelle et difficilement interprétable ; elle peut être due à la méthode de CL elle-même [227, 228].

Pour observer une éventuelle saturation des transitions excitoniques, nous avons encore augmenté le courant sur la même cristallite. Comme on peut le voir sur la Fig. 3.31, l'application d'un fort courant ne permet pas de mettre en évidence un phénomène de saturation des niveaux excitoniques mais elle modifie considérablement la forme de la bande UV : chaque raie s'élargit jusqu'à former une bande large sans structure (spectre pour  $I=64$  nA). De plus, plus le courant augmente, plus le maximum de la bande se déplace vers les basses énergies. Ces observations sont difficiles à interpréter car les mesures de CL sont locales et donc très dépendantes du volume de mesure réellement sondé et de la densité d'excitation. En CL, ces paramètres sont liés à l'intensité du courant du faisceau d'électrons et de la taille de ce faisceau focalisé sur l'échantillon (taille de "spot"). Cependant, la forme de la bande à fort courant nous laisse penser que des interactions excitons-excitons peuvent être à l'origine de ces modifications de la structure de la bande excitonique, comme ce qui est observé dans ZnO par exemple [229].

### 3.4 – La bande excitonique

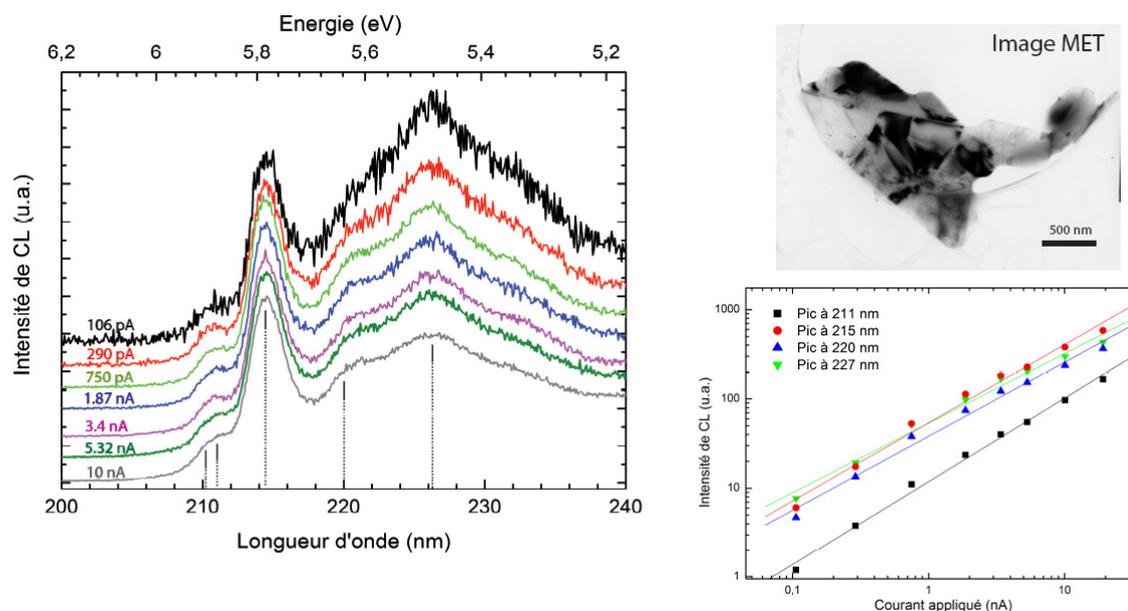


FIG. 3.30 – (gauche) Spectres de CL du microcristal de hBN Aldrich (image MET),  $T=100$  K. Les spectres sont normalisés sur le pic à 215 nm et décalés les uns par rapport aux autres de manière arbitraire. (droite) Intensités des pics de la bande UV en fonction du courant de CL appliqué.

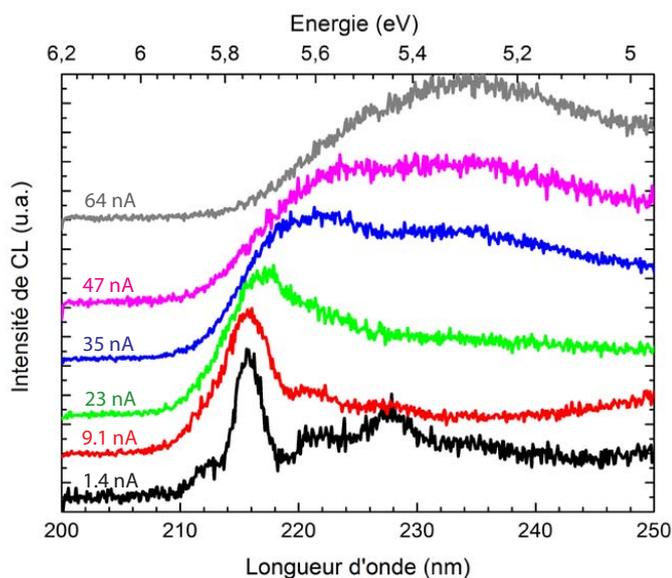


FIG. 3.31 – Spectres de CL du microcristal de hBN de la Fig. 3.30 en fonction du courant appliqué,  $T=6$  K. Les spectres sont normalisés au maximum du signal et décalés les uns par rapport aux autres de manière arbitraire.

#### Spectres de PL à puissance variable

Etant donné les limites inhérentes à la méthode de CL pour faire des mesures quantitatives sur les intensités des pics en fonction de la densité d'excitation [227], nous avons aussi fait des mesures de PL en fonction de la puissance du laser. La difficulté pour analyser quantitativement les spectres de PL en fonction de la densité d'excitation est liée à l'augmentation de la diffusion Rayleigh autour du pic laser. Jusqu'à des longueurs d'onde d'excitation supérieures à environ 250 nm, on peut supprimer le signal laser et la diffusion Rayleigh grâce à des filtres passe-haut spécifiques. Ce type de filtres n'est pas usuel pour les lasers utilisés au cours de cette thèse émettant à 213, 210 ou 193 nm.

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.32, le signal du laser à 213 nm est tellement proche du signal de PL du hBN, entre 220 et 234 nm, qu'il est impossible d'extraire des informations sur les intensités des bandes de PL en fonction de la puissance du laser. Il faut noter que, sur ces spectres, on observe nettement le signal Raman du hBN à 219.38 nm, correspondant au mode de phonon TO-LO :  $\omega_{TO}=1366 \text{ cm}^{-1}$  (169 meV) (Fig. 3.10).

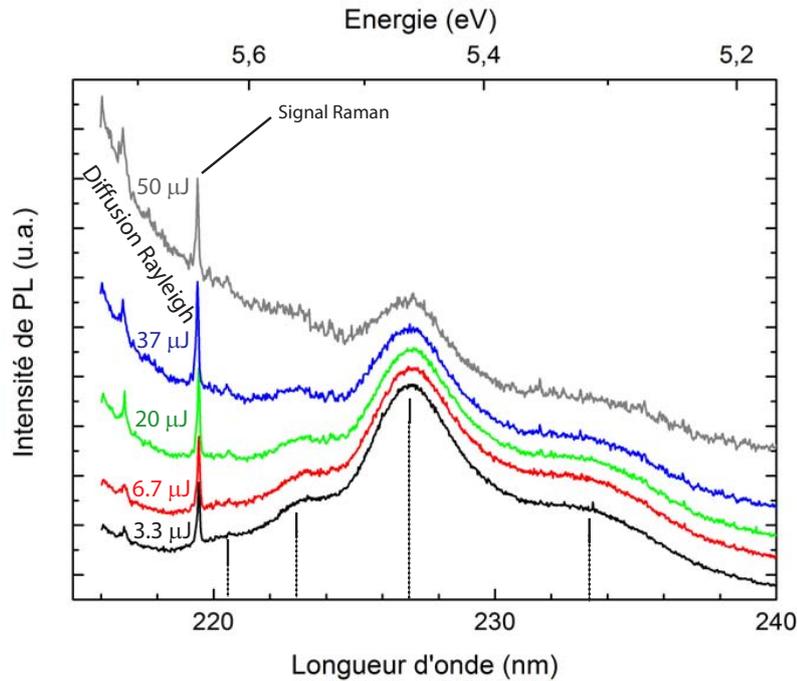


FIG. 3.32 – Spectres de PL du hBN Aldrich en fonction de la puissance du laser -  $\lambda_{exc}=213$  nm,  $T=77$  K, taille du spot laser= $200 \mu\text{m}$ .

Suite à ces mesures de PL inexploitable pour étudier l'évolution des intensités de pics en fonction de la puissance du laser, nous avons fait les mêmes mesures en excitant à 210 nm. Comme on peut le voir sur la Fig. 3.33, la diffusion Rayleigh est un peu moins gênante à cette longueur d'onde d'excitation. Pour extraire les valeurs des intensités des bandes de PL en fonction de la puissance du laser, nous avons soustrait au signal un fond correspondant à la diffusion Rayleigh (évaluée du côté anti-Stokes). Les spectres n'ont pu être enregistrés qu'à température ambiante et à des puissances laser entre  $5 \mu\text{J}$  et  $400 \mu\text{J}$ <sup>18</sup>. Les évolutions des pics observés à 222 et 226 nm en fonction de la puissance  $P$  du

<sup>18</sup>Ces spectres de PL à 210 nm ont été réalisés en variant la densité d'excitation à l'aide de densités

### 3.4 – La bande excitonique

laser sont respectivement en  $P^{0.68}$  et  $P^{0.65}$ . On observe donc, comme en CL, un comportement sous-linéaire des intensités de ces deux pics avec la puissance laser.

Les évolutions des intensités des émissions excitoniques en fonction de la densité d'excitation étant plutôt linéaires ou sub-linéaires pour les autres semiconducteurs [228], il n'est pas possible à l'heure actuelle d'en extraire des informations quantitatives. Par la suite il serait intéressant de reproduire ces expériences en élargissant la gamme de puissance (la gamme accessible lors de ces mesures est de 2 ordres de grandeur) et en corrigeant les spectres de la réponse instrumentale.

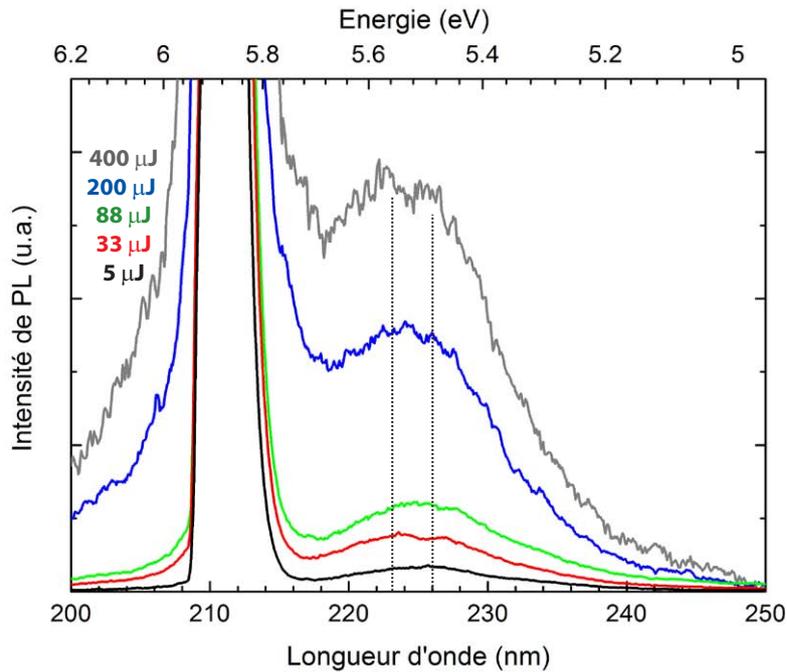


FIG. 3.33 – Spectre de PL du hBN Aldrich en fonction de la puissance du laser -  $\lambda_{exc}=210$  nm, T=300 K, taille du spot  $200 \mu\text{m}$ .

Pour pouvoir analyser plus précisément l'évolution des intensités de toutes les raies de la bande UV en fonction de la puissance du laser, il est nécessaire de réaliser ces mêmes mesures avec un filtre optique adéquat pour s'affranchir de la diffusion Rayleigh. Des mesures à l'aide d'un laser émettant à plus courte longueur d'onde permettraient également de s'en affranchir. Ce type de mesures a été tenté avec le laser excimère émettant à 193 nm mais plusieurs contraintes techniques nous ont empêché d'analyser de manière fiable les spectres obtenus.

- La mauvaise sensibilité des calorimètres à notre disposition n'a pas permis de connaître la valeur exacte de la puissance du laser.
- La calibration de l'atténuation des densités optiques utilisées<sup>19</sup> est approximative

optiques calibrées (filtres Schott et lames de silice UV).

<sup>19</sup>Les densités optiques utilisées lors de ces mesures étaient des lames de puropsyl, des lames de silice UV, des cuves remplies d'eau ou d'éthanol et des filtres Schott.

du fait de la mauvaise sensibilité de nos calorimètres. Il est nécessaire de trouver et de calibrer quantitativement des densités optiques pour cette longueur d'onde d'excitation.

- A forte puissance, le filtre passe-haut (cristal de NaCl) utilisé pour supprimer la lumière diffusée à la longueur d'onde du laser la transmettant à environ 5%, des réflexions parasites dans le spectromètre sont détectées et modifient les spectres.
- A faible puissance, la sensibilité de notre système de détection n'a pas été suffisante pour enregistrer des spectres exploitables (trop de bruit électronique).

En résumé, plusieurs études en CL et en PL en variant la densité d'excitation ont été réalisées mais elles sont difficilement utilisables pour connaître la nature des émissions UV. Les résultats de ces deux types de mesures sont comparables puisqu'ils montrent une évolution sous-linéaire de l'intensité des pics à 211, 215, 220 et 227 nm. Par la suite, il serait intéressant de refaire ces mesures en PL à 193 nm sur un monocristal de hBN montrant des émissions fines spectralement afin de tracer l'intensité intégrée de chaque pic en fonction de la puissance du laser. Un monocristal de taille millimétrique permettrait également de faire des mesures dans les deux orientations du cristal et en variant la polarisation de la lumière incidente.

#### 3.4.2.4 Spectres de PL à différentes longueurs d'onde d'excitation

Afin d'approfondir l'analyse des émissions UV, nous avons enregistré des spectres de PL à différentes longueurs d'onde d'excitation : 193 nm, 210 nm et 213 nm. Ce type de mesures correspond à de la spectroscopie d'excitation lorsque les intensités des bandes de luminescence peuvent être comparées d'une longueur d'onde à l'autre. Dans notre cas, ces mesures ayant été réalisées avec des lasers d'excitation, des optiques de renvoi et des optiques de détection différents, il n'a pas été possible de comparer quantitativement les intensités des bandes de luminescence. L'intérêt de ces expériences est donc seulement d'observer la forme du spectre et, notamment, de mesurer un éventuel décalage en énergie ou la disparition de certaines raies.

En comparant les spectres du hBN excités à ces trois longueurs d'onde (Fig. 3.34), on constate que la forme de la bande UV n'est pas rigoureusement la même :

- Pour  $\lambda_{exc}=193$  nm, on observe à basse température (Fig. 3.34 à droite) tous les pics constituant la bande UV : 210, 211.4, 215, 220, 222.5, 226.5, 232.5 nm (résolution spectrale de 0.05 nm). A température ambiante (Fig. 3.34 à gauche), les pics sont élargis et on ne distingue qu'un pic à 215 nm et un épaulement à plus basse énergie.
- Pour  $\lambda_{exc}=213$  nm, on observe nettement les pics à 222.5, 226.5 et 234 nm quelle que soit la température (résolution spectrale de 0.1 nm). A 77 K, on observe également le pic à 220 nm. Il faut noter qu'on n'observe pas de signal à 215 nm (émission de l'exciton libre) et que le pic Raman du hBN est très intense (mode LO-TO à  $1366\text{ cm}^{-1}$ ).
- Pour  $\lambda_{exc}=210$  nm, à 300 K (Fig. 3.34 à gauche), on n'observe pas de pic à 215 nm. Les pics observés sont à environ 222, 227 et 236 nm (résolution spectrale de 1 nm). Il faut noter que les mesures à 210 nm n'ont pas été réalisées sur un dépôt de poudres mais sur une cible de hBN utilisée pour la synthèse des nanotubes de BN, c'est-à-dire

### 3.4 – La bande excitonique

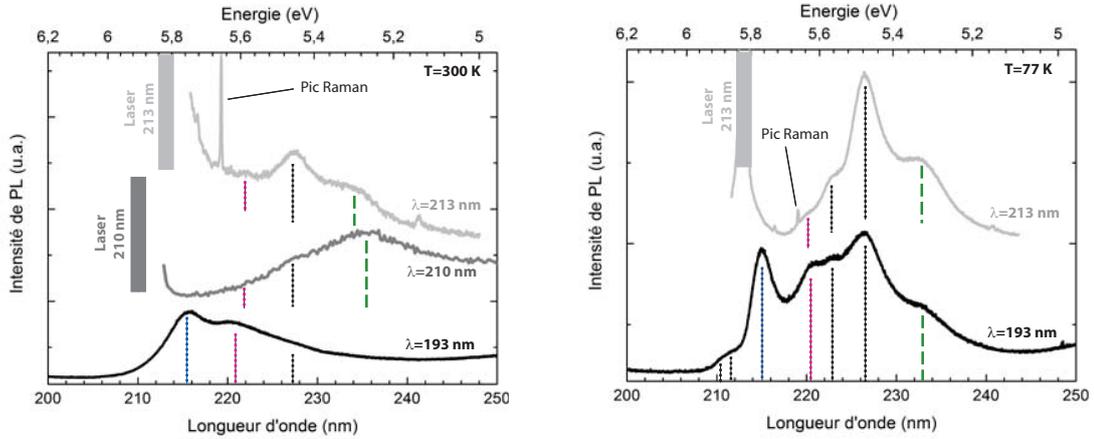


FIG. 3.34 – Spectres de PL du hBN Aldrich excités à 193 nm, 210 nm et 213 nm à 300 K (gauche) et à 77 K (droite). L'échantillon excité à 210 nm est une cible de hBN (poudre pressée).

une poudre pressée. Il semble très probable que l'absence de l'émission à 215 nm ne soit pas due à la longueur d'onde d'excitation mais plutôt au fait que l'échantillon analysé soit une poudre compacte. Comme on peut le voir sur la Fig. 3.28 [22] et dans le récent travail de Evans *et al.* [17], ce genre de spectres a déjà été observé pour des poudres pressées de la même manière et excitées à diverses longueurs d'onde d'excitation. L'absence de l'émission à 215 nm peut s'expliquer par le grand nombre de défauts structuraux introduits lors de la compression ; ceci correspond au piégeage immédiat des excitons dans des états liés émettant à plus basse énergie. C'est d'ailleurs ce qu'observent Watanabe *et al.* [176] pour un cristal de hBN déformé (Fig. 3.20). Par ailleurs, il faut remarquer que sur les spectres de PL de la Fig. 3.28 et sur le spectre de PL excité à 210 nm (Fig. 3.34), on observe l'émission à 222.5 nm (5.57 eV) et pas celle à 215 nm (5.77 eV). Ces observations montrent que cette émission à 222.5 nm n'est pas une réplique de phonons de l'exciton libre ( $\Delta E \sim 200$  meV) puisqu'elle est observée même lorsqu'il n'y a pas d'émission à 215 nm. On peut penser que cette émission est due à des excitons piégés sur d'autres types de défauts que ceux déterminés par l'analyse MET et CL pour les émissions à 220 et 227 nm (section 3.4.1.2). Cette interprétation est confortée par le fait que nous n'observons pas toujours l'émission à 222.5 nm selon le cristal de hBN sondé et donc selon le type de défauts présents.

- En ce qui concerne le pic correspondant à la transition q-DAP [22], il est observable quelle que soit la longueur d'onde d'excitation et à des positions variables, entre 232 et 236 nm.

En résumé, la comparaison des spectres de PL du hBN excités à différentes longueurs d'onde montre que l'observation des pics excitoniques et leurs positions sont indépendantes de la longueur d'onde d'excitation. On observe des différences dans leurs intensités

relatives en fonction de la température et de la quantité de défauts présents dans l'échantillon analysé. L'émission de l'exciton libre (215 nm) n'est observée que sur les spectres de PL excités à 193 nm. L'émission de la transition q-DAP n'est pas stable en position ce qui est cohérent avec son interprétation. Il faut ajouter que le signal Raman du hBN est uniquement détecté lorsque la longueur d'onde d'excitation est 213 nm. L'intérêt de la PL excitée à 213 nm sera discuté dans la section 3.5.2.2 à partir de l'analyse des spectres de PLE.

### 3.4.3 Analyse temporelle de la bande excitonique

#### 3.4.3.1 Mesures de CL résolue en temps

Grâce aux expériences présentées ci-dessus, nous pouvons avec confiance proposer des interprétations sur la nature des bandes de luminescence et d'absorption du hBN. Pour confirmer ces interprétations et approfondir la compréhension des processus de relaxation à l'origine des bandes de luminescence, nous avons réalisé des mesures de luminescence résolue en temps. Ces mesures ont été faites sur le montage de CL résolue en temps (TRCL) de l'équipe de Jean-Daniel Ganière à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne en Suisse. Ce montage est un système de CL excitée par un faisceau d'électrons pulsé (durée de quelques ps) et possédant une détection synchronisée avec une résolution temporelle de quelques ps et une gamme de temps accessible entre 10 ps et quelques ns. Ce système est décrit dans l'article de Merano *et al.* [230].

Comme pour les mesures de CL classique, les poudres de hBN analysées étaient déposées sur des grilles MET. Les images en électrons secondaires étant difficiles à obtenir sur ce montage, les mesures de TRCL ont été réalisées sur des ensembles de cristallites de hBN. Les deux échantillons sondés sont le hBN Aldrich et le hBN Russie. Leurs spectres de luminescence à  $T=95$  K et les traces temporelles des émissions observées sont présentés sur la Fig. 3.35.

Sur le spectre de CL du hBN Aldrich, on retrouve les pics de la bande excitonique observés précédemment (Fig. 3.23) à 215.1, 220.5 et 226.3 nm. Sur celui du hBN Russie, des émissions à 215.1, 221.2, 227.3 et 234.2 nm sont observées. Les traces temporelles montrent que le temps de décroissance de l'exciton libre (à 215.1 nm) du hBN Aldrich est plus court ( $\tau \sim 40$  ps) que celui du hBN Russie ( $\tau \sim 80$  ps).<sup>20</sup> Ce premier résultat indique que les cristaux de hBN Russie analysés sont probablement mieux cristallisés que ceux du hBN Aldrich. En effet, le temps de décroissance de l'exciton libre est un indicateur de la cristallinité : plus ce temps est long, plus les paires électron-trou se déplacent dans le cristal avant de se recombiner, et cela signifie que la densité des sites de piégeage des excitons est faible. La mesure du temps de décroissance de l'exciton libre a d'ailleurs déjà été utilisé dans le diamant pour vérifier son degré de cristallinité [231, 232].

En ce qui concerne les durées de vie des excitons liés, on mesure des temps de décroissance de l'ordre de 50 ps pour les émissions à 220.5 et 226.3 nm pour le hBN Aldrich, soit un peu plus longs que celui de l'exciton libre. Ce résultat est cohérent avec l'interpréta-

---

<sup>20</sup>Il semble que les traces temporelles pour le hBN Aldrich montrent des décroissances multiexponentielles alors qu'elles semblent monoexponentielles pour le hBN Russie. Ces spectres ayant été fournis par S. Sonderreger, nous n'avons pas pu en faire d'analyse précise.

### 3.4 – La bande excitonique

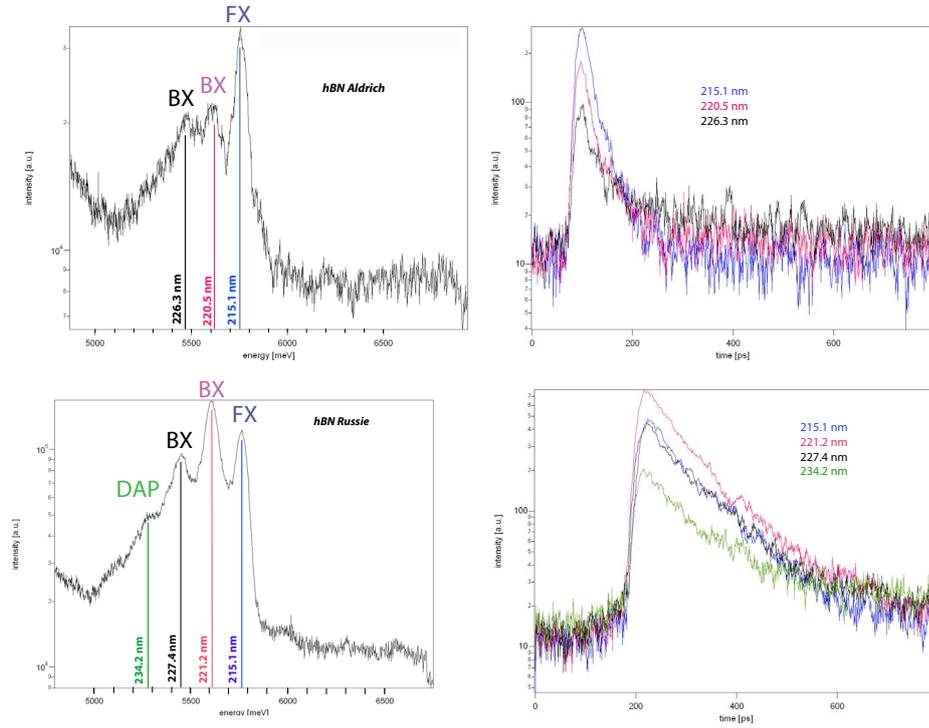


FIG. 3.35 – Spectres de CL et traces temporelles des pics observés pour le hBN Aldrich (haut) et le hBN Russie (bas) -  $T=95$  K,  $I=10$  pA.

tion proposée : les excitons liés sont formés à partir des excitons libres qui se sont piégés autour de défauts ou d'impuretés. Pour ce qui est du hBN Russie, on observe le même phénomène pour les pics à 221.15 et 227.3 nm ( $\tau \sim 90$  ps).

La trace temporelle de l'émission à 234.2 nm observée pour le hBN Russie montre clairement un temps de décroissance plus long. Ceci est cohérent avec les observations de L. Museur et A. Kanaev [22] décrites précédemment (section 3.4.2.2) et l'attribution de cette émission à une transition donneur-accepteur (q-DAP). Il faut noter que les traces temporelles sur la bande d'impuretés autour de 300 nm ont révélé des temps de décroissance supérieures à 1 ns.

En résumé, ces mesures sont des expériences préliminaires permettant de confirmer les interprétations proposées à partir des autres mesures spectroscopiques. Les résultats présentés ici ne sont malheureusement pas suffisamment bons (niveau de bruit, température, courant appliqué) pour pouvoir extraire des données quantitatives sur les temps de décroissance des émissions dans le hBN. Ces mesures seront poursuivies au cours de la prochaine thèse en collaboration avec Jelena Ristic de l'EPFL à Lausanne.

#### 3.4.3.2 Mesures de PL résolue en temps réalisées par l'équipe de Watanabe

Au début de l'année 2008, Watanabe *et al.* [178] ont montré les premiers spectres de PL résolue en temps sur deux monocristaux de hBN : un monocristal bien cristallisé

et luminescent à 215 nm et un monocristal déformé plus luminescent à 227 nm. Leurs spectres sont présentés sur la Fig. 3.36.

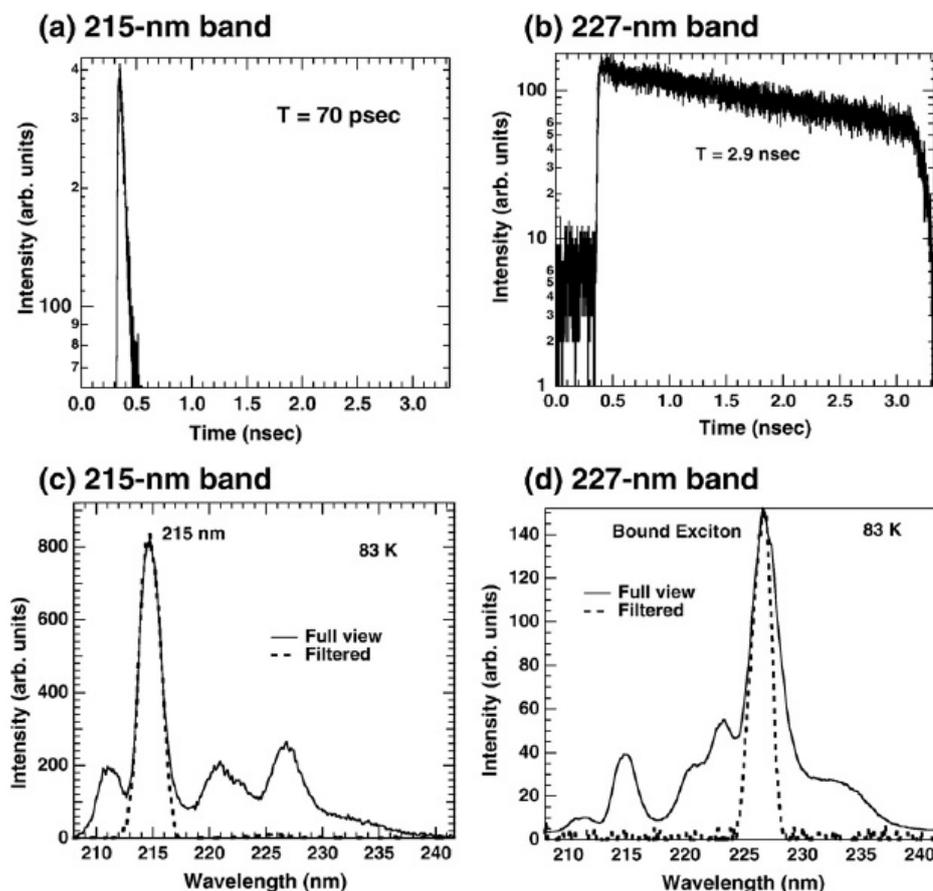


FIG. 3.36 – (bas) Spectres de PL (gauche) d'un monocristal de hBN et (droite) d'un cristal déformé de hBN - (haut) Traces temporelles des pics à 215 et 227 nm [178].

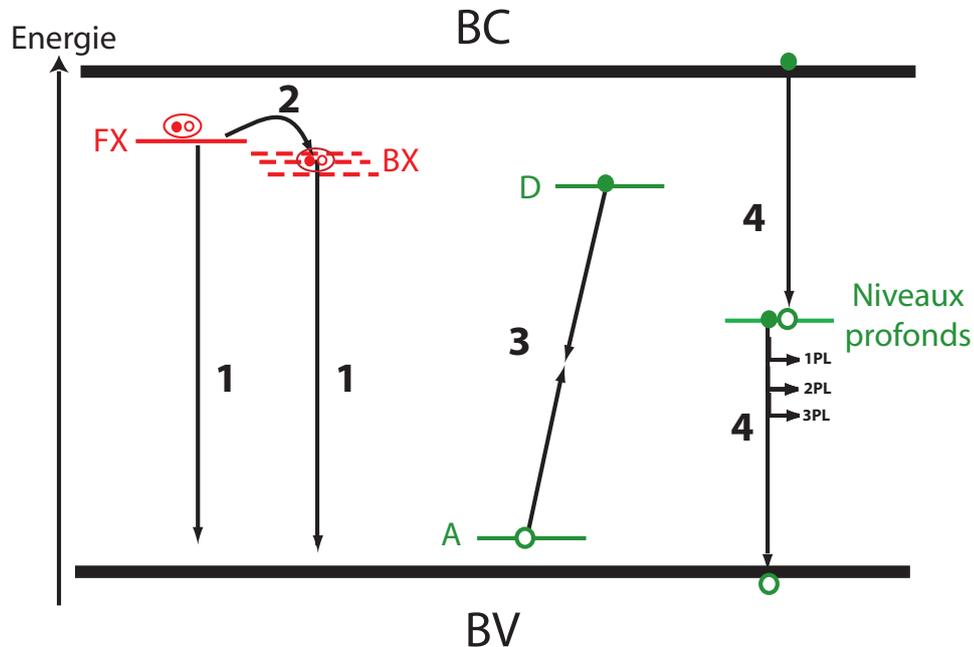
Les résultats de ces expériences sont en accord avec nos mesures de TRCL et peuvent être interprétés en regard des résultats présentés dans ce chapitre.

Le temps de décroissance mesuré pour l'exciton libre du hBN dans un monocristal pur est de 70 ps. Dans de tels cristaux, aucun signal de luminescence n'est observé autour de 300 nm (issu de niveaux profonds dans le gap) et la luminescence sur les excitons liés est peu intense (il existe donc peu de sites de piégeage). Les temps de décroissance de l'exciton libre mesurés révèlent donc le temps de vie de l'exciton (70 ps) car il n'existe pas ou peu de canaux de désexcitation entre ces niveaux excitoniques et des niveaux profonds dans le gap ou des niveaux d'excitons liés. Dans un monocristal déformé, il existe une grande densité de défauts pouvant piéger les excitons : le temps de décroissance mesuré sur l'exciton lié (à 227 nm) est donc beaucoup plus long (3.9 ns), l'exciton libre étant formé puis piégé autour des défauts.

Pour approfondir la connaissance des processus de relaxation entre ces niveaux d'excitons, il serait intéressant de mesurer précisément les différences dans les temps de décroissance des excitons liés (220, 222.5 et 227 nm) par rapport à celui de l'exciton libre.

### 3.5 – Discussion

A partir de toutes ces mesures, on peut proposer un schéma représentant les différents processus de relaxation entre les niveaux électroniques du hBN supposés à l'origine des émissions lumineuses. Ce schéma simplifié est présenté sur la Fig. 3.37.



1. Recombinaison des paires électron-trou formant les excitons : émission lumineuse entre 210 et 230 nm.
2. Relaxation des paires électron-trou (excitons libres, FX) dans les niveaux d'excitons liés, BX (pièges). Processus non radiatif
3. Recombinaisons des électrons et des trous des niveaux donneurs et accepteurs : émission à environ 234 nm.
4. Emission sur les niveaux profonds dans le gap (défauts ou impuretés) + couplage électron-phonon à l'origine des répliques de phonon : émission autour de 300 nm.

FIG. 3.37 – Schéma simplifié présentant les processus à l'origine du spectre de luminescence du hBN.

### 3.5 Discussion

Au début de cette thèse, la forme des spectres de luminescence et d'absorption du hBN étaient à peine connus et leurs interprétations étaient encore sujets à controverse parmi les théoriciens et les expérimentateurs. Durant ces trois années de thèse, diverses mesures spectroscopiques (PL, CL, PLE, TRPL, TRCL, etc) et des calculs théoriques précis ont permis de nettement progresser dans la connaissance et la compréhension des propriétés optiques du hBN.

Dans cette partie, nous rappellerons d'abord les principaux résultats présentés dans ce chapitre. Nous analyserons ensuite les données expérimentales publiées au cours de cette

thèse par d'autres équipes.

### 3.5.1 Bilan sur les résultats expérimentaux de cette thèse

#### La bande d'impuretés

C'est en observant la saturation de la bande de luminescence autour de 300 nm que nous avons montré que cette bande est bien due à des niveaux profonds dans le gap. Les images monochromatiques de CL sur cette bande semblent indiquer que les défauts ou les impuretés à l'origine de ces niveaux profonds sont natifs et qu'ils sont présents de manière homogène dans tout le cristal. Les analyses en CL et en SIMS de l'équipe de Watanabe ont permis de confirmer nos suppositions [221] : cette bande est vraisemblablement due à des impuretés de carbone et d'oxygène mais peut également impliquer des défauts structuraux comme des lacunes d'azote par exemple. De plus, nos mesures complémentaires en CL et en PL en fonction de la température, de la densité d'excitation et de la longueur d'onde d'excitation de PL indiquent que cette bande n'est pas due à des transitions DAP.

Le deuxième point que nous avons étudié sur cette bande est la nature des répliques de phonons observées. La valeur précise de la vibration impliquée dans ce couplage électron-phonon a pu être mesurée sur les spectres de PL à basse température. Ces spectres montrent que le couplage prédominant est avec le mode LO du hBN à  $1610 \text{ cm}^{-1}$  (199.7 meV). L'observation d'un tel couplage de Fröhlich dans hBN est tout à fait cohérent avec le caractère ionique de sa structure (Annexe 4). L'attribution de ce mode à celui d'un mode du volume a pu être validée par la mesure expérimentale de l'énergie de cette vibration et également par l'absence de ce type de répliques de phonons dans des cristaux de hBN présentant du désordre (BN turbostratique [20] et BN pyrolytique [22]). L'analyse de la structure fine de la ZPL montre que plusieurs modes locaux (LVM) semblent aussi être mis en jeu dans le couplage électron-phonon sur cette transition. Ces couplages sont secondaires par rapport à celui avec le mode de volume. Quelques questions restent cependant en suspens concernant la vibration mesurée sur les spectres d'excitation dont l'énergie est inférieure à celle mesurée sur les spectres d'émission.

#### La bande UV

Les images de CL monochromatiques filtrées sur chaque pic constituant la bande UV de hBN ont clairement montré la différence de nature entre les émissions à 215 nm (émission homogène) et celles à 220 et 227 nm (émissions localisées). Ces images ont confirmé l'attribution du pic à 215 nm à la recombinaison des excitons libres [1, 2, 3] et ont mis en évidence la localisation des émissions observées à plus basse énergie. La corrélation de ces images de CL avec l'analyse structurale des cristaux de hBN a révélé que ces dernières émissions sont relatives à la recombinaison d'excitons liés à des défauts structuraux de type joints de grain et dislocations. Les mesures de PL à différentes températures, de TRCL et de TRPL confirment ces interprétations.

L'émission autour de 234 nm a été attribuée, grâce à des mesures de PL, PLE et TRPL réalisées par L. Museur et A. Kanaev [22], à une transition DAP. Nos mesures de PL en

fonction de la température et de TRCL confirment cette interprétation.

Les spectres de luminescence à basse température révèlent d'autres pics à 210, 211.4 et 222.5 nm dont la nature n'est pas encore complètement déterminée. Les mesures de PL sur des poudres pressées montrent que l'émission à 222.5 nm n'est pas une réplique de phonons de l'exciton libre. Les autres mesures expérimentales ne donnent pas suffisamment d'éléments pour connaître la nature exacte ni de ce pic ni de ceux à 210 et 211.4 nm. En s'appuyant sur le fait que nous n'observons pas systématiquement l'émission à 222.5 nm sur des cristaux de hBN individuels et que ce pic apparaît nettement à basse température, nous pouvons proposer que cette émission soit due à des excitons piégés sur d'autres types de défauts que ceux à l'origine des émissions à 220 et 226.5 nm. Nous présenterons dans la dernière partie de ce chapitre des hypothèses pour interpréter les pics à 210 et 211.4 nm, en utilisant d'autres résultats expérimentaux dans la littérature.

### 3.5.2 Discussion autour des mesures rapportées dans la littérature

#### 3.5.2.1 Analyse des spectres de luminescence du BN pyrolytique

Grâce aux résultats expérimentaux décrits dans ce chapitre et résumés ci-dessus, nous possédons assez d'éléments pour interpréter les spectres de luminescence du BN pyrolytique (pBN), dont la structure est proche du hBN et dont les propriétés de luminescence ont été rapportées par L. Museur et A. Kanaev [22].

La structure du pBN est similaire à celle du hBN (même type d'empilement) excepté qu'il présente un désordre dans le plan des feuilletts. On peut donc considérer que le pBN est constitué de nanodomains de hBN assemblés les uns avec les autres. Le spectre de luminescence d'un cristal macroscopique de pBN est présenté sur la Fig. 3.38. Ce spectre a été enregistré et est publié par L. Museur et A. Kanaev [22]. Il est, comme pour le hBN, constitué de 2 bandes de luminescence : une bande UV montrant un maximum à 233.7 nm (5.3 eV) et une bande large autour de 330 nm.

- Contrairement à ce qui est observé pour le hBN, la bande autour de 330 nm ne présente pas de structure fine de type répliques de phonons.
- La bande UV du pBN est différente de celle du hBN puisqu'elle ne présente qu'un pic à 233.7 nm. Cette émission est à la même énergie que celle de la q-DAP du hBN [22].

L'absence d'émissions excitoniques dans le pBN peut s'expliquer par le fait qu'il présente du désordre cristallin. En ce qui concerne les niveaux donneurs et accepteurs, étant donné que la structure globale du pBN est similaire à celle du hBN, ces niveaux peuvent être aux mêmes énergies et donc induire des émissions identiques. On peut donc attribuer, de la même manière que pour le hBN, l'émission à 233.7 nm à une transition DAP.

Au niveau des émissions autour de 4 eV, l'absence des répliques de phonons peut également s'expliquer par le désordre structurel du pBN. Comme on l'a vu précédemment, les règles de sélection à l'origine dans hBN du couplage avec un mode LO bien défini n'existent plus dans une structure non périodique. La variété des fréquences de phonons (dispersion en  $k$ ) alors impliqués dans le couplage électron-phonon de pBN peut donc être

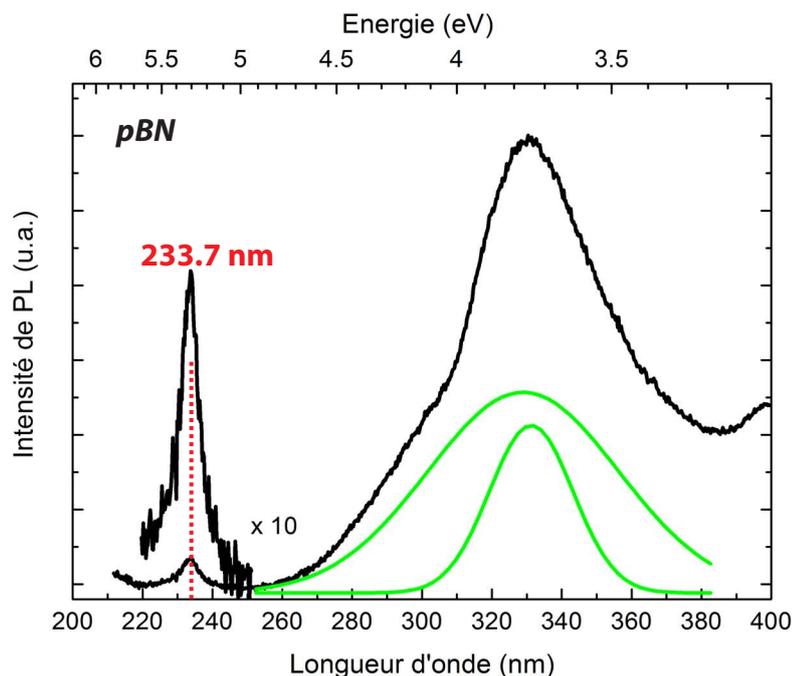


FIG. 3.38 – Spectre de PL du pBN - excitation : rayonnement synchrotron,  $T = 9$  K [22].

responsable de l'absence de répliques de phonons.

Il faut noter que, comme pour le hBN, cette bande de luminescence large peut en fait être décomposée en 2 Gaussiennes (Fig. 3.38) : une bande centrée vers 333 nm (3.73 eV),  $\text{FWHM} = 310$  meV et une autre bande, plus large ( $\text{FWHM} = 730$  meV) et centrée à 329 nm (3.77 eV). Par analogie avec les observations faites dans le hBN, on peut considérer que la première Gaussienne correspond à l'émission due aux transitions sur les niveaux profonds dans le gap. L'autre Gaussienne a probablement la même origine que la bande large observée sur les spectres de PL excités à 193 nm (Fig. 3.8) et qui se superpose à la structure des répliques de phonons.

On remarque par ailleurs que le spectre de CL du hBN LMI (BN turbostratique), présenté sur la Fig. 3.5, est très semblable à celui du pBN : le maximum de la bande UV est à 234 nm et la bande de luminescence autour de 330 nm ne montre pas de structure. On peut penser que les arguments pour expliquer la forme de ce spectre sont identiques à ceux pour le pBN, le BN turbostratique ayant aussi une structure désordonnée.

### 3.5.2.2 Analyse des excitons dans le hBN : PLE et photoconductivité

#### Les spectres de PLE sur les excitons liés (227 nm)

Des mesures complémentaires de spectroscopie d'excitation ont été réalisées par L. Museur et A. Kanaev pour valider les interprétations proposées pour les émissions UV de hBN [22]. En effet, sur le spectre de PLE pour des excitons liés, on s'attend à observer un maximum de signal lorsque la longueur d'onde incidente est en résonance avec les niveaux d'excitons libres, les excitons liés étant issus du piégeage autour des défauts/impuretés des

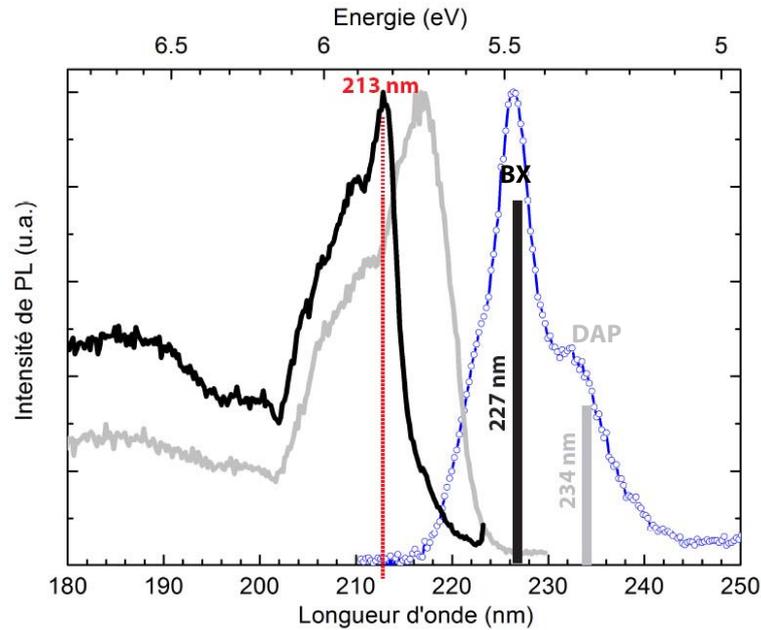


FIG. 3.39 – Spectres de PL (bleu) et de PLE : (noir)  $\lambda_{lum}=227$  nm et (gris)  $\lambda_{lum}=234$  nm - T=9 K.

paires électron-trou “libres”. C’est effectivement ce que les auteurs observent sur le spectre de PLE enregistré à 227 nm pour une poudre de hBN pressée [22, 220]. Comme on peut le voir sur la Fig. 3.39, le maximum est observé à 213 nm (5.82 eV), ce qui correspond au niveau de l’exciton libre, observé à 215 nm (5.77 eV) en émission. Ce faible décalage de Stokes (50 meV) entre le pic d’excitation à 213 nm et l’émission relative à 215 nm est caractéristique d’excitons libres présentant un faible couplage électron-phonon (section 3.3.2.3). La comparaison entre ce spectre de PLE et les énergies excitoniques calculées (Fig. 3.40) [1, 2, 3] confirment cette interprétation : le pic observé sur le spectre de PLE enregistré sur les excitons liés du hBN à 227 nm correspond bien aux niveaux des excitons libres calculés.

Le décalage en énergie entre les niveaux d’excitons libre et d’excitons liés permet d’évaluer l’énergie de localisation des excitons liés.<sup>21</sup> Si l’on considère que les émissions à 220 (5.63 eV), 222.5 (5.57 eV) et 226.5 nm (5.47 eV) sont dues à la recombinaison d’excitons liés à différents pièges, leurs énergies de localisation peuvent être estimées respectivement à environ 140, 200 et 300 meV.

Il est intéressant de remarquer que les spectres de PLE présentés sur la Fig. 3.39 montrent un minimum net à 202 nm (6.14 eV). Ce type de “creux” (appelé “dip”) sur les spectres de PLE a déjà été observé dans GaP et a été attribué à des effets de réabsorption sur la première réplique de phonons ou sur le bas de la bande de conduction [233, 234]. D’autres creux de ce type ont été observés sur les spectres de PLE et de photoconductivité à des énergies proches de celle de l’exciton libre dans des cristaux de gaz rares ou des halogénures d’alcalins [142, 235]. Ils sont également attribués à des phénomènes de

<sup>21</sup>L’énergie de localisation d’un exciton lié correspond à l’écart en énergie avec le niveau d’exciton libre.

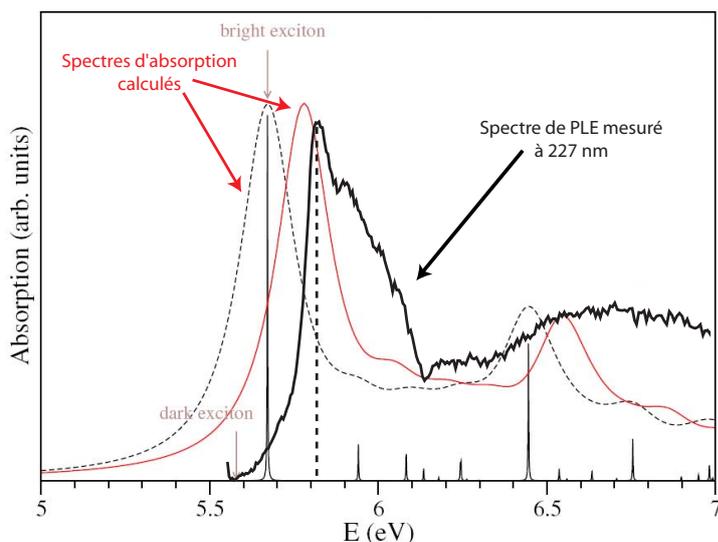


FIG. 3.40 – Spectre de PLE enregistré à 227 nm ( $T=9$  K) [22] superposé aux spectres d'absorption calculés montrant les forces d'oscillateurs des différents niveaux d'excitons [2]; les deux spectres calculés sont réalisés avec deux codes de calcul différents.

réabsorption, sur des états excités d'excitons.

Il faut également ajouter que la mise en évidence expérimentale du niveau électronique des excitons libres à 213 nm (5.82 eV) permet d'expliquer certaines observations faites en PL excitée à 213 nm. Fortuitement, ces mesures excitent en résonance ces niveaux et correspondent donc à de la PL et du Raman résonnants pour le hBN. Ceci permet d'expliquer la forte intensité du signal Raman sur les spectres de PL excités à 213 nm (Fig. 3.34) alors qu'on ne l'observe pas sur les autres spectres excités à 248, 210 et 193 nm. Au niveau du signal de PL, le fait d'exciter en résonance le niveau des excitons libres peut expliquer que les émissions des excitons liés à 220, 222.5 et 226.5 nm soient des pics intenses et fins spectralement, même à température ambiante.

### La photoconductivité : caractère excitonique des niveaux électroniques et estimation du gap

Comme nous l'avons décrit dans ce chapitre, toutes les mesures spectroscopiques présentées (absorption optique, PL, CL, TRPL, TRCL, PLE) montrent la présence de niveaux excitoniques autour de 5.8 eV, comme prévu théoriquement [1, 2, 3]. Une autre méthode pouvant mettre en évidence la nature excitonique de certains niveaux électroniques est la photoconductivité. Ces mesures sont habituellement réalisées pour mesurer le gap des semiconducteurs.

Cette technique permet de mesurer la variation de la conductivité d'un matériau lorsqu'il est illuminé par une lumière monochromatique. La conductivité étant proportionnelle à la densité d'électrons et de trous libres, lorsqu'on mesure un photocourant cela signifie que des porteurs sont présents dans la bande de conduction et que, donc, l'énergie des photons incidents, absorbés par le matériau, est supérieure ou égale à celle du bas de la

### 3.5 – Discussion

---

bande de conduction. Lorsque les photons sont absorbés sur des niveaux excitoniques ou des niveaux liés à des impuretés, un photocourant peut également être mesuré à partir des porteurs libres formés respectivement par l'ionisation des excitons et l'ionisation des impuretés [10, 133, 137].

L'ionisation des excitons est possible lorsque l'énergie apportée par le champ électrique appliqué et par l'agitation thermique est supérieure à l'interaction coulombienne liant l'électron et le trou. Il est donc possible dans certains cas de ne pas pouvoir ioniser l'exciton à basse température et dans ce cas de ne mesurer que le photocourant issu des porteurs libres. Ces effets sont très dépendants du champ électrique appliqué (tension appliquée et distance entre les électrodes).

Des mesures de photoconductivité ont été réalisées par Remes *et al.* [186] sur un monocristal de hBN synthétisé par l'équipe de Watanabe. Le photocourant est mesuré entre deux électrodes d'argent collées directement sur le monocristal de hBN de taille millimétrique. Les photons excitateurs sont issus de lampes xénon et deutérium dont les signaux sont filtrés par un monochromateur, permettant d'obtenir une lumière monochromatique entre 190 et 890 nm. La tension appliquée entre les électrodes est de 500 V et le photocourant mesuré de l'ordre de 1 pA. Dans les semiconducteurs avec des excitons de type Wannier, les champs électriques typiques permettant d'ioniser les excitons quelle que soit la température sont de l'ordre de  $10^5$  V.m<sup>-1</sup> [10, 132]. Dans le cas présenté ici, on ne peut pas estimer le champ électrique appliqué vu qu'on ne connaît ni la dimension exacte du cristal ni la distance entre les électrodes de mesure.

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.41, la courbe présentant le photocourant mesuré dans ces conditions en fonction de la longueur d'onde d'excitation est similaire aux spectres d'absorption (Fig. 3.4) et de PLE (Fig. 3.39). Ce spectre de photoconductivité montre 2 maxima :

- Entre 2 et 5 eV ( $250 \text{ nm} < \lambda_{exc} < 620 \text{ nm}$ ), un faible photocourant est mesuré. Il est attribué à des électrons issus des niveaux de défauts/impuretés dans le gap.
- A haute énergie incidente ( $\lambda_{exc} < 250 \text{ nm}$ ), un pic est observé à 5.8 eV (213.7 nm). Il est attribué à l'ionisation des excitons libres.
- Le photocourant augmente de nouveau autour de 6.5 eV (190.7 nm).

Le pic mesuré à 5.8 eV est tout à fait cohérent avec les mesures de PL, CL, TRCL, TRPL et PLE montrant la présence de niveaux excitoniques à cette énergie. La diminution de l'intensité du photocourant à cette énergie lorsque la température baisse observée par les auteurs en est une autre évidence : la contribution de l'énergie thermique diminuant, le nombre d'excitons ionisés diminue. Des mesures à plus basse température et en variant le champ électrique appliqué permettraient de confirmer cette hypothèse.

Au niveau de la détermination du gap, les auteurs ne discutent pas le seuil sur le photocourant observé à environ 6.5 eV. Ce type de courbe est très similaire à celles mesurées pour d'autres semiconducteurs [10, 236, 237, 238] : un pic est observé à l'énergie des niveaux excitoniques et un seuil à plus haute énergie correspond au photocourant issu des porteurs libres. On peut donc proposer que ce seuil à environ 6.5 eV soit dû aux porteurs libres et que donc la valeur de la bande interdite du hBN soit d'environ 6.5 eV, ce qui est cohérent avec les prédictions théoriques [1]. L'énergie de liaison de l'exciton libre peut donc

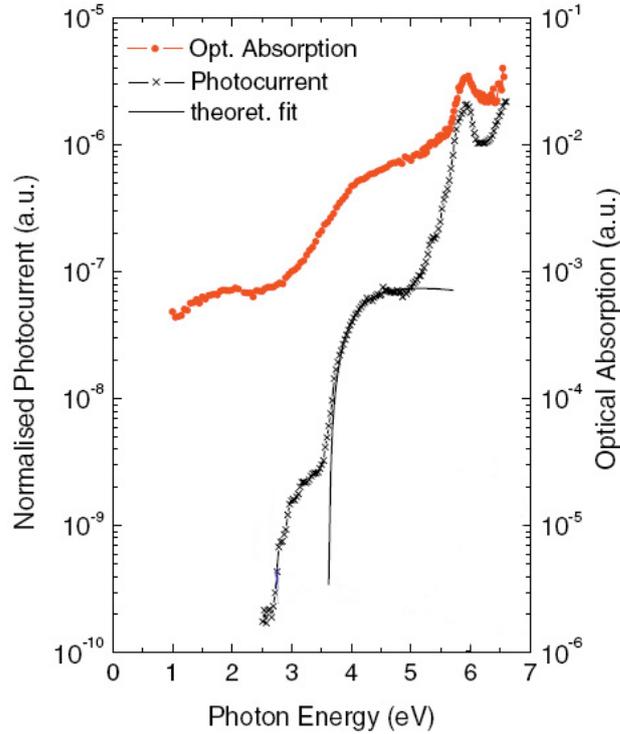


FIG. 3.41 – Spectres d'un monocristal de hBN à 300 K montrant l'absorption (rouge) et le photocourant (croix) [186].

être estimée à environ 0.7 eV, l'énergie du niveau de l'exciton libre étant mesurée sur les spectres de PLE à 5.82 eV. Ces mesures confortent donc les prédictions théoriques [1, 2, 3].

### Couplage électron-phonon sur les excitons ?

Les niveaux profonds dans le gap étant impliqués dans un couplage électron-phonon de type Fröhlich et la structure de hBN étant quasi-ionique (Annexe 4), on peut penser que le même type de couplage existe sur les niveaux excitoniques. Si l'émission observée à 215 nm est la ZPL pour les transitions excitoniques couplées avec le même mode LO du hBN (199.7 meV), on s'attend à observer la 1PL à 222.7 nm. Cette énergie est très similaire à celles des émissions attribuées aux excitons liés. Il n'est donc pas possible pour le moment de conclure sur l'existence ou non de répliques. Des spectres de luminescence de monocristaux purs de hBN présentant des émissions fines spectralement permettraient peut-être de distinguer des raies de phonons.

#### 3.5.2.3 Comparaison des spectres d'excitation

Comme nous l'avons vu précédemment, les spectres de PLE permettent de vérifier la nature excitonique de l'émission à 227 nm. Il est donc tout aussi intéressant d'analyser les spectres de PLE correspondant aux autres transitions.

Le spectre de PLE de la transition q-DAP à 234 nm (5.3 eV) est présenté sur la Fig.

### 3.5 – Discussion

---

3.39 et montre un maximum à 217 nm (5.7 eV). L'analyse de cette bande en PL, PLE et TRPL est réalisée et publiée par L. Museur et A. Kanaev [22]. Dans cet article, l'analyse du spectre de PLE permet de déterminer une valeur minimale pour l'énergie de liaison de l'exciton libre du hBN. Ainsi, les auteurs montrent que l'énergie de liaison de l'exciton libre est supérieure à 0.4 eV.<sup>22</sup> Ces résultats sont donc les premiers qui confirment les prédictions théoriques montrant que les excitons dans le hBN ont de fortes énergies de liaison et sont de type quasi-Frenkel [1, 2, 3].

#### Comparaison des spectres de PLE sur la bande d'impuretés et sur les excitons liés

Les spectres de PLE sur la bande d'impuretés, dont l'émission est autour de 300 nm, ont été enregistrés à l'aide de sources de rayonnement synchrotron par L. Museur et A. Kanaev [220] et par Evans *et al.* [17]. Dans les deux cas, les mesures ont été réalisées sur des poudres commerciales de hBN pressées et les spectres de PL montrent les 2 mêmes bandes de luminescence (Fig. 3.42) : la bande UV avec un maximum à 227 nm et une bande d'impuretés vers 300 nm. Les poudres étant pressées, l'émission de l'exciton libre à 215 nm n'est pas observée.

Dans les deux études, les spectres de PLE enregistrés à 3.73 eV (2PL) pour Museur *et al.* [22] et à 3.44 eV (3PL) pour Evans *et al.* [17] montrent un maximum à 5.95 eV (208.4 nm) et un épaulement autour de 5.8 eV ( $\sim$ 213 nm) (Fig. 3.42).

On remarque d'abord que ces spectres de PLE sont différents de ceux enregistrés par Museur *et al.* sur l'exciton lié, à 227 nm (Fig. 3.39). Alors que le maximum sur le spectre de PLE à 227 nm est observé à l'énergie des excitons libres (213 nm - 5.82 eV), le maximum des spectres de PLE sur la 2PL et la 3PL est à plus haute énergie que celle de l'exciton libre, à 5.95 eV (208 nm). Cette première comparaison indique que les paires électron-trou correspondant aux excitons libres et formées à 5.82 eV (213 nm) ne contribuent pas ou contribuent peu à peupler ces niveaux profonds dans le gap (on observe un épaulement à 5.82 eV). Le maximum des spectres de PLE étant à 5.95 eV, les porteurs qui contribuent le plus à peupler ces niveaux profonds dans le gap sont à cette énergie, supérieure à celle des excitons libres.

Comme on l'a vu précédemment, cette bande de luminescence autour de 300 nm peut être décomposée en 2 parties lorsque l'énergie d'excitation est grande. Ses deux composantes sont : la structure des répliques de phonons,<sup>23</sup> et une bande large qui ne peut être observée que lorsque les niveaux à haute énergie sont excités (Fig. 3.8). Les niveaux électroniques à 5.95 eV, identifiés en PLE, ne sont donc pas à l'origine du peuplement des niveaux profonds dans le gap desquels les répliques de phonons sont issues ; ces niveaux semblent plutôt être responsables de la bande large observée sur les spectres d'émission lorsque l'énergie d'excitation est suffisamment grande. Par ailleurs, ces niveaux étant repérés à 5.95 eV (208.4 nm) en PLE, ils peuvent être corrélés aux émissions observées à

---

<sup>22</sup>Cette valeur est estimée à partir des spectres de PLE montrant que les excitons ne se dissocient pas pour peupler les niveaux dans le gap.

<sup>23</sup>On a vu dans la section 3.3.2.2 que cette structure est observée quelle que soit la longueur d'onde d'excitation.

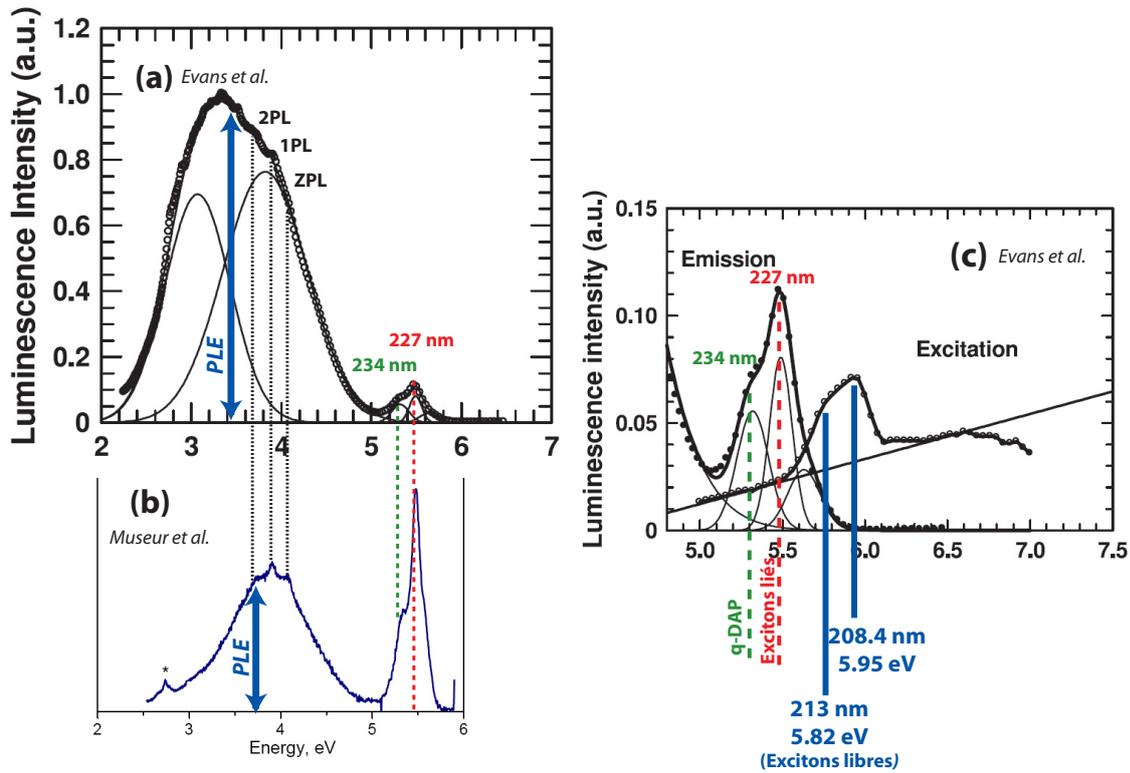


FIG. 3.42 – (gauche) (a) Spectres de PL de poudres de hBN pressées enregistrés à 8 K par Evans *et al.* [17] et (b) à 9 K par Museur *et al.* [22].(c) Spectre d'excitation enregistré à  $3.44 \pm 0.38$  eV ( $360 \pm 40$  nm) [17].

5.90 eV (210 nm) et 5.86 eV (211.4 nm) sur les spectres de luminescence du hBN. Il faut noter que ces émissions sont toujours très peu intenses et ne sont observées qu'à basse température.

On peut donc émettre des hypothèses sur la nature de ces niveaux à 5.95 eV et proposer des idées pour expliquer le spectre de PLE sur la bande d'impuretés.

- Ces niveaux n'étant pas observés dans les travaux théoriques calculant les effets excitoniques [1, 2, 3], la première hypothèse que nous pouvons proposer est qu'ils aient une autre nature. On peut proposer qu'ils correspondent à des niveaux donneurs, à une énergie supérieure à celle de l'exciton libre. Cette hypothèse peut expliquer pourquoi ils sont moins radiatifs que les excitons. Dans cette hypothèse, ces niveaux peuvent peupler tous les niveaux dans le gap (niveau profond, niveau accepteur, autre niveau donneur...), d'où les spectres de PLE sur la bande d'impuretés montrant un maximum à 5.95 eV. Par contre, la finesse du pic en PLE à cette énergie et le fait que ces niveaux peuplent sélectivement les niveaux responsables de la bande d'émission large plutôt que les niveaux profonds responsables des répliques de phonons n'est pas clair.

### 3.5 – Discussion

---

- La deuxième hypothèse est qu'ils correspondent à d'autres types d'excitons et plus particulièrement à des excitons noirs.<sup>24</sup>

Les éléments pouvant nous indiquer que ces niveaux sont de type excitonique sont que leurs énergies sont supérieures à celles des excitons libres calculées dans le hBN (5.82 eV) [1, 2, 3], et que le pic à 5.95 eV observé en PLE est plus fin spectralement que ceux observés pour d'autres types de niveaux (donneur, accepteur...). Le fait que les émissions correspondantes, à 5.9 eV (210 nm) et à 5.86 eV (211.4 nm), soient de forces d'oscillateurs non nulles et moins radiatives que l'émission de l'exciton libre à 5.77 eV (215 nm) peut indiquer que ce sont des recombinaisons non autorisées théoriquement mais observées expérimentalement : ceci est caractéristique des excitons noirs.

Pour expliquer le fait que ces niveaux peuplent sélectivement les niveaux dans le gap correspondant à la bande d'émission large autour de 300 nm et pas ceux à l'origine des répliques de phonons, on peut proposer que de telles transitions soient autorisées uniquement entre ces niveaux et des niveaux dans le gap pour des raisons de symétrie. Si on suppose que cette bande large est due à des niveaux profonds dans le gap du même type mais de symétrie différente de ceux responsables des répliques de phonons, on s'attendrait à observer le même type de couplage de Fröhlich sur ces niveaux et donc des répliques de phonons. De plus, de tels niveaux seraient également à l'origine d'émissions observables sur les spectres de PL excités en quasi-résonance sur ces niveaux, et notamment en PL excitée à 248 nm (Fig. 3.8).

On peut donc penser que les phénomènes à l'origine de ces deux composantes sur les spectres de luminescence sont différents. Une hypothèse possible pour cette bande large est qu'elle serait due à des excitons auto-piégés (STE) [142]. Ce type d'excitons, décrits dans le Chapitre 1 et observés dans les cristaux ioniques, sont formés soit à partir de l'exciton libre qui s'auto-piège en distordant le réseau, soit à partir d'excitons qui se piègent autour d'impuretés chargées en distordant le réseau (dans ce cas, on parle d'auto-piégeage extrinsèque [142, 136]). Le hBN étant quasi-ionique et pouvant donc être le siège d'effets polaroniques importants (Annexe 4), on peut penser que les excitons, de type Frenkel, puissent s'auto-piéger intrinsèquement ou extrinsèquement. Les émissions des STE étant larges spectralement et pouvant être décalées de plusieurs eV vers le rouge par rapport aux émissions des excitons libres (Chapitre 1), cette hypothèse est cohérente avec nos observations.

- L. Museur et A. Kanaev [220] proposent que les niveaux observés à 5.95 eV soient relatifs à une autre série d'excitons et que la bande large superposée à la structure fine des répliques de phonons est due à des transitions entre des donneurs et des accepteurs très localisés.
- On peut aussi proposer que les émissions observées à 5.90 eV (210 nm) et à 5.86 eV

---

<sup>24</sup>Les excitons noirs sont non radiatifs dans un cristal idéal car ils correspondent à des niveaux excitoniques à partir desquels les règles de sélection interdisent toute transition optique. Ces excitons peuvent se recombiner et émettre un peu de lumière lorsqu'il y a des brisures de symétries, comme dans tout cristal réel.

(211.4 nm) soient dues à des polaritons<sup>25</sup> (branche supérieure), étant observées à des énergies supérieures à celle de l’exciton libre (5.77 eV) [134, 137]. L’interprétation des spectres de PLE montrant le pic à 5.95 eV à partir de cette hypothèse n’est pas claire.

Ces dernières expériences de PLE et l’observation d’émissions lumineuses à 5.90 eV (210 nm) et 5.87 eV (211.4 nm) soulèvent donc des interrogations sur la structure excitonique dans hBN et l’existence de niveaux d’excitons autour de 5.95 eV (208 nm). La bande de luminescence large autour de 300 nm (4 eV), superposée aux répliques de phonons et observable uniquement lorsque l’énergie incidente est suffisamment grande, peut être due à des excitons auto-piégés (STE). Les STE ayant des temps de vie beaucoup plus longs que les excitons “classiques” [142], des mesures de luminescence résolue en temps pourraient donner des éléments pour clarifier cette proposition.

#### 3.5.2.4 Les spectres d’absorption calculés

Récemment, Wirtz *et al.* [2] ont publié un commentaire sur les premiers calculs de Arnaud *et al.* [1]. Les auteurs ont recalculé les spectres d’absorption optique de hBN par la méthode GW en tenant compte des effets excitoniques. Les résultats obtenus diffèrent légèrement de ceux de Arnaud *et al.*, comme on peut le voir sur la Fig. 3.43.

- Arnaud *et al.* [1] observent une structure excitonique entre 5.7 et 5.9 eV constituée de 4 pics à 5.75, 5.78, 5.82 et 5.85 eV.
- Wirtz *et al.* n’observent qu’un seul pic prédominant à environ 5.7 eV.<sup>26</sup>

Les derniers calculs ont été réalisés à partir de la constatation que les fonctions d’onde excitoniques utilisées par Arnaud *et al.* pour représenter la densité de probabilité de l’exciton à 5.78 eV brisent artificiellement la symétrie de hBN. D’après Wirtz *et al.*, cette brisure de symétrie lève la dégénérescence des niveaux excitoniques, d’où la structure fine à 5.75, 5.78, 5.82 et 5.85 eV (Fig. 3.43). Ces remarques sont confirmées par Arnaud *et al.* [3].<sup>27</sup> Les auteurs indiquent d’ailleurs que ce type de brisure de symétrie est réaliste lorsqu’on tient compte du mouvement des atomes présents dans un cristal réel.

L’accord de ces deux calculs sur l’existence de niveaux excitoniques autour de 5.7 eV est tout à fait remarquable et il conforte nos interprétations à partir des données expérimentales. On peut noter que nos interrogations sur l’éventuelle présence de niveaux excitoniques à plus haute énergie, autour de 5.95 eV, et de force d’oscillateur non nulle n’est pas discutée dans ces articles théoriques. On remarque tout de même que les spectres d’absorption calculés par Wirtz *et al.* montrent un pic de force d’oscillateur non nulle à environ 5.95 eV qui pourrait correspondre à une des deux émissions observées en émission à 5.90 eV (210 nm) et 5.87 eV (211.4 nm). Les excitons “noirs” n’étant pas représentés sur les spectres d’absorption calculés, l’hypothèse proposant que ces deux émissions soient dues à des transitions de ce type partiellement autorisées ne peut pas être plus détaillée.

---

<sup>25</sup>Les polaritons correspondent à un couplage exciton-photon.

<sup>26</sup>Deux codes de calculs sont utilisés, YAMBO et VASP.

<sup>27</sup>La brisure de symétrie dans ces calculs est introduite par le maillage choisi pour faire converger la constante diélectrique. D’après les auteurs, ce type de maillage permet d’éviter la dégénérescence des niveaux excitoniques sur les plans de haute symétrie mais il peut briser légèrement la symétrie du réseau, levant ainsi la dégénérescence des excitons.

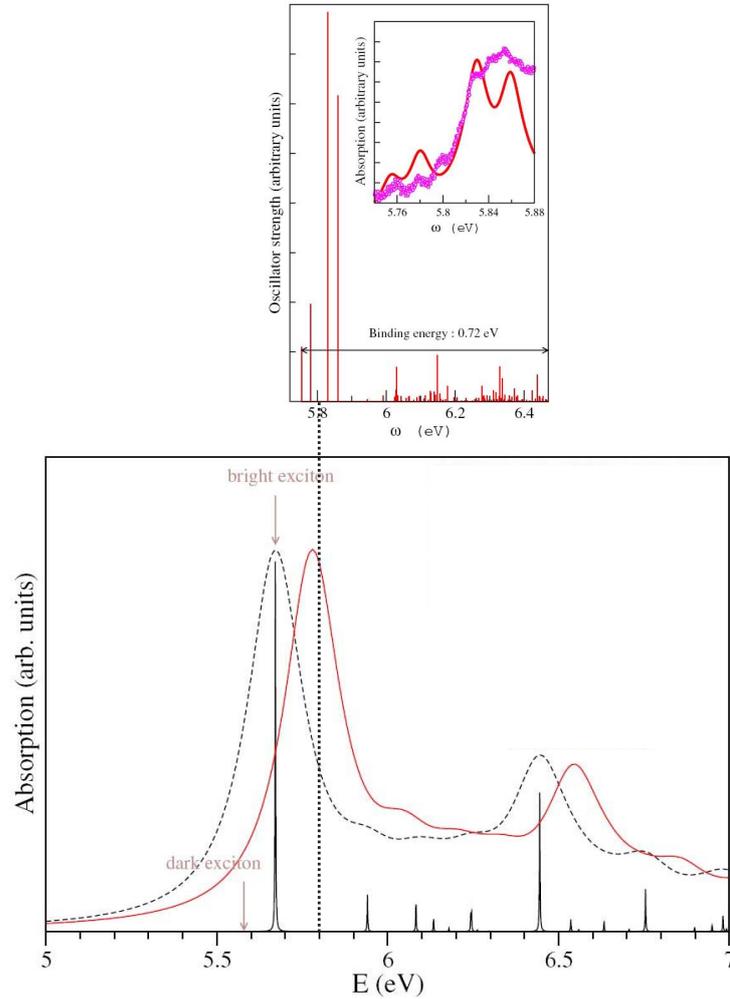


FIG. 3.43 – Spectres d’absorption calculés par Arnaud *et al.* [1] (haut) et Wirtz *et al.* [2]; les deux spectres calculés sont réalisés avec des codes de calcul différent (bas).

En résumé, nous n’avons pas à l’heure actuelle suffisamment d’éléments pour déterminer la nature exacte des niveaux à 5.95 eV et de la bande de luminescence large autour de 300 nm (4 eV). Nous pouvons seulement représenter de manière simplifiée les transitions optiques à l’origine des émissions lumineuses observées dans le hBN et déduites de ces analyses (Fig. 3.44). Par la suite, il serait intéressant de faire des mesures de spectroscopie de luminescence à 2 photons car elles pourraient donner des éléments sur la structure fine des niveaux d’excitons. En effet, dans ce cas, les règles de sélection étant modifiées, les niveaux excitoniques excités peuvent être sondés (parité différente). Par ailleurs, des mesures de luminescence résolue en temps pourraient apporter des informations sur les processus de relaxation dans le hBN et sur la présence d’excitons auto-piégés.

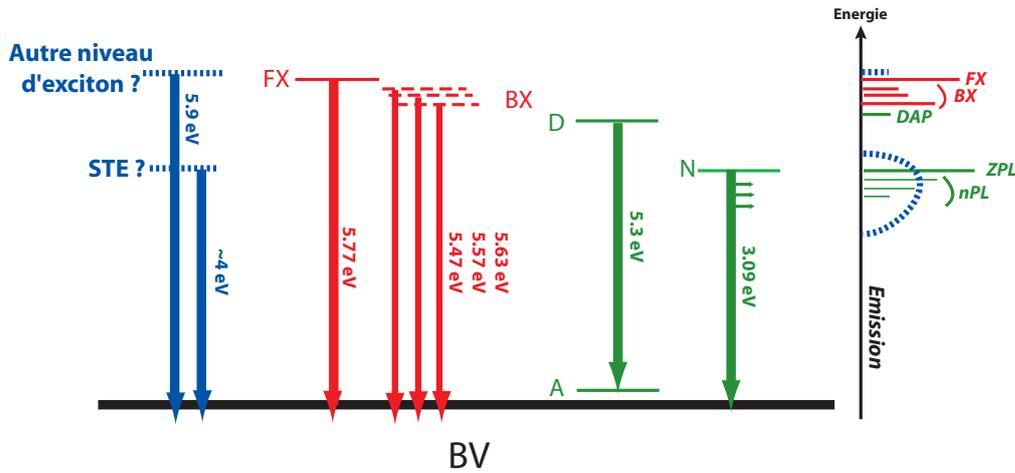


FIG. 3.44 – Schéma représentatif des niveaux électroniques dans le hBN : les transitions optiques responsables des émissions du hBN sont indiquées par des flèches.

### 3.6 Conclusion

L'ensemble de ces mesures nous a donc permis de mieux comprendre les propriétés optiques du hBN. La corrélation entre les propriétés de luminescence du hBN et les caractéristiques structurales du matériau a apporté des éléments importants pour la mise en évidence des transitions excitoniques. Les spectres de luminescence du hBN sont constitués de 2 bandes de luminescence.

- La première bande de luminescence, observée autour de 300 nm et présentant des répliques de phonons marquées, est due à des transitions sur des niveaux profonds dans le gap. Lorsque l'énergie d'excitation est suffisamment grande, cette bande peut être décomposée en deux parties : une structure fine de répliques de phonons, due à un couplage de Fröhlich sur des niveaux de défauts ou d'impuretés avec le mode LO du hBN à 199.7 meV ; et une bande large autour de 300 nm. La nature de cette dernière bande n'est pas claire. On peut l'interpréter comme étant due à de l'auto-piégeage des excitons.
- La deuxième bande de luminescence est observée à plus haute énergie, entre 210 et 230 nm. Sa structure et les intensités relatives des pics la constituant sont dépendantes de la qualité cristalline du hBN. Grâce à l'analyse structurale des cristaux de hBN étudiés optiquement, nous avons pu mettre en évidence la présence d'excitons liés à des défauts structuraux (joints de grains, dislocations) et émettant à des longueurs d'onde inférieures à celle de l'exciton libre [223]. Ces mesures sont très prometteuses pour l'utilisation du hBN en optoélectronique car son spectre de luminescence peut varier entre 210 et 240 nm en fonction de son degré de cristallinité. Toutes les mesures présentées ici montrant que l'émission lumineuse de hBN est dominée par les recombinaisons excitoniques confirment les prédictions théoriques : le hBN est le siège d'effets excitoniques importants. L'énergie de liaison de ces excitons n'est pas encore mesurée expérimentalement mais elle peut être estimée à partir du spectre de photoconductivité à environ 0.7 eV [186].

# Chapitre 4

## Etude des propriétés optiques des nanotubes de BN multifeuillets

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés optiques du hBN en tant que matériau de référence avant d'analyser celles des matériaux dérivés de taille nanométrique, les nanotubes de BN. Les premières observations et analyses sur ces nanostructures ont été réalisées sur des nanotubes multifeuillets. Dans ce chapitre, nous présenterons les trois types d'échantillons de nanotubes multifeuillets étudiés ainsi que les résultats expérimentaux qui nous ont permis de connaître leurs propriétés optiques.

### 4.1 Les différents échantillons de nanotubes de BN

Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 1, la seule méthode de synthèse permettant de produire des nanotubes de BN monofeuillet est la vaporisation laser dans les conditions développées à l'Onera [43, 54]. Toutes les autres méthodes (Chapitre 1) produisent des nanotubes de BN multifeuillets de taille, qualité cristalline et géométrie variables. Afin d'étudier leurs propriétés optiques, nous avons donc travaillé sur des échantillons d'origines diverses et synthétisés de différentes manières. Les nanotubes que nous avons le plus étudiés ont été fournis par l'équipe de Dmitri Golberg, au NIMS à Tsukuba au Japon. Nous avons aussi analysé des nanotubes de type bambou fournis gracieusement par Ying Chen de l'ANU en Australie. D'autres nanotubes multifeuillets produits au LMI à Lyon et fournis par Arnaud Brioude et David Cornu ont finalement été analysés dans le but de confirmer les interprétations proposées à partir des analyses des autres nanotubes. Des images MET de ces trois types de nanotubes sont présentées sur la Fig. 4.1.

#### 4.1.1 Les nanotubes multifeuillets de D. Golberg - NIMS, Tsukuba, Japon

##### La méthode de synthèse

Les nanotubes multifeuillets fournis par D. Golberg sont synthétisés par MOCVD. Cette méthode de CVD utilise de l'oxyde de bore comme réactif et du magnésium comme catalyseur sous flux de  $\text{NH}_3$  [8, 86]. Cette voie de synthèse permet de produire des nano-

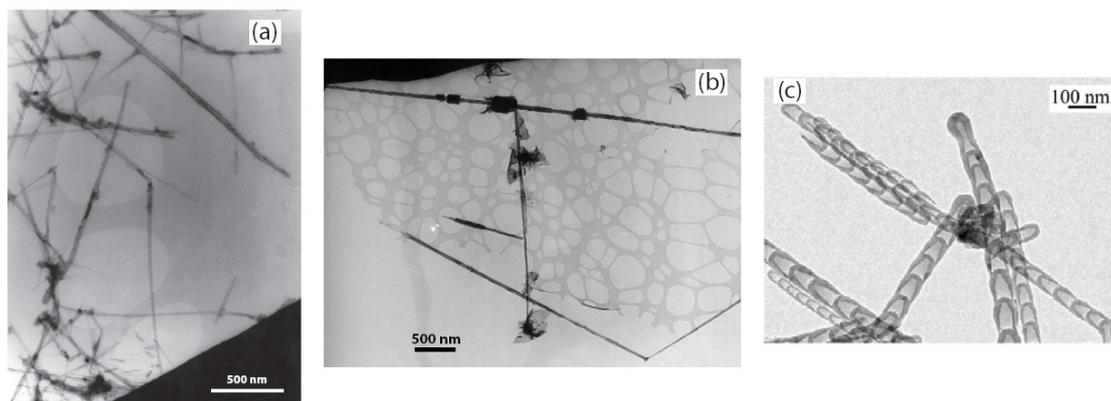


FIG. 4.1 – Images MET de nanotubes de BN multifeuillets fournis par (a) D. Golberg, NIMS, Japon ; (b) A Brioude et D. Cornu, LMI, Lyon ; (c) Y. Chen, ANU, Australie [110].

tubes de BN exclusivement multifeuillets en très grande quantité. Ces échantillons sont purifiés par une méthode d'enroulement de polymère développée par l'équipe de D. Golberg, suivie d'un recuit sous atmosphère d'argon [91].

### Structure des nanotubes

La structure de ces nanotubes a été étudiée par l'équipe de D. Golberg avant notre propre étude. Leurs analyses en EELS montrent que ce sont des nanotubes de BN en proportions stœchiométriques (Fig. 4.2) [42].

Les observations MET que nous avons faites sur ces nanotubes montrent qu'ils sont rectilignes et paraissent bien cristallisés. On observe systématiquement des zones au contraste noir le long des parois, comme indiqué par des flèches sur la Fig. 4.3.<sup>1</sup> Leurs diamètres varient d'un tube à l'autre entre 20 et 150 nm. Comme on peut le voir sur la Fig. 4.4, les images HRMET révèlent qu'ils sont constitués de plusieurs feuillets espacés de 0.34 nm et qu'ils possèdent des défauts structuraux le long des parois, et notamment des dislocations [41].

C'est à partir de l'observation des zones contrastées le long des tubes, comme indiqué sur la Fig. 4.3, que Golberg *et al.* ont décidé d'analyser plus finement la structure de ces nanotubes en HRMET et en diffraction électronique [239]. Les résultats de ces analyses révèlent que la structure de ces tubes est assez particulière : les feuillets internes sont facettés (polygonisés) et les feuillets externes sont bien cylindriques. Des images HRMET et un schéma représentatif de la structure de ces tubes déduit de cette analyse sont présentés sur la Fig. 4.5.

En se basant sur nos observations MET et sur l'analyse structurale fine de D. Golberg *et al.* [239], on peut décrire ces nanotubes de BN comme des tubes de cristallinité homogène d'un tube à l'autre et présentant des défauts structuraux bien déterminés, tout le long des parois. Ces défauts structuraux observés sur les images HRMET semblent donc être dus au facettage des feuillets intérieurs. Par extension de l'étude des propriétés

<sup>1</sup>Dans les cristaux, les zones contrastées correspondent à des domaines cristallins en conditions de Bragg.

#### 4.1 – Les différents échantillons de nanotubes de BN

---

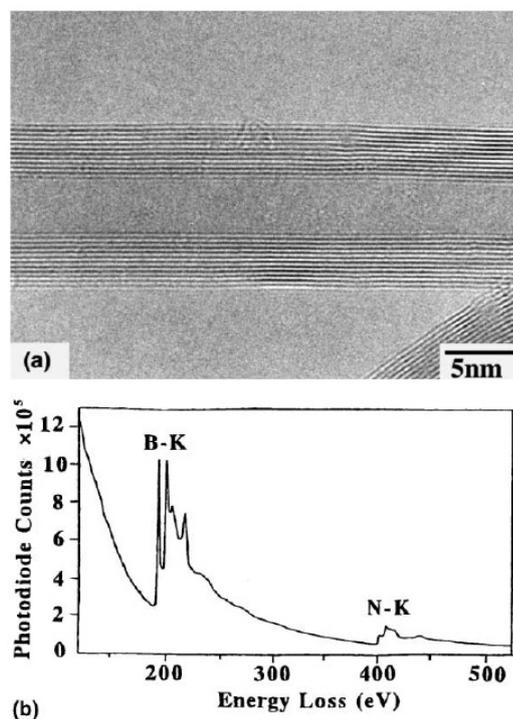


FIG. 4.2 – (a) Image HRMET d'un nanotube de BN et (b) Spectre EELS correspondant montrant les seuils d'absorption du bore et de l'azote [42].

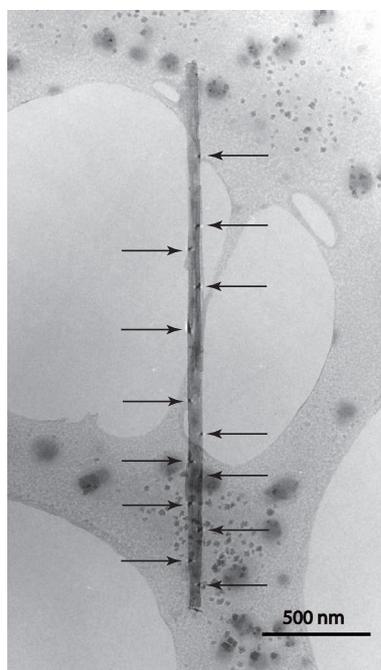


FIG. 4.3 – Image MET d'un nanotube de BN multifeuillets de 60 nm de diamètre. Les flèches indiquent les zones au contraste sombre.

optiques du hBN qui met en évidence le rôle de la qualité cristalline dans ses propriétés de luminescence, nous pouvons d'ores et déjà penser que ces défauts devront être pris en

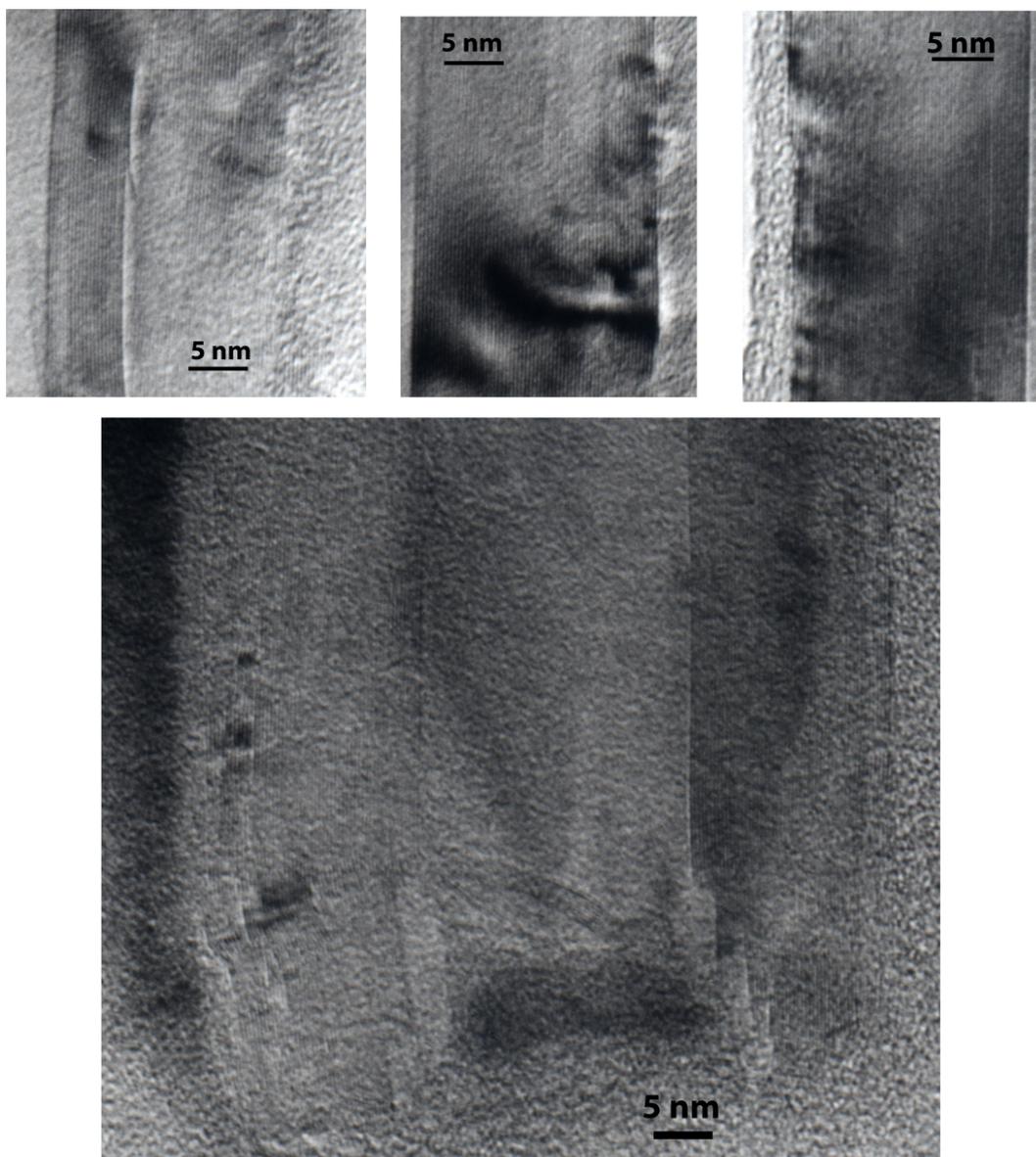


FIG. 4.4 – Images HRMET montrant des défauts structuraux le long des parois des nanotubes de BN de D. Golberg, NIMS, Japon.

compte pour interpréter les spectres de luminescence de ces nanotubes.

### **Autres structures de BN**

Les observations MET de cet échantillon montrent une très grande quantité de nanotubes et également quelques autres structures de BN comme des filaments ou des fibres de BN de gros diamètres ( $>200$  nm). Une image MET représentative de l'échantillon est présentée sur la Fig. 4.6.

Pour connaître la nature de ces structures, nous avons réalisé des images de ces fibres à plus fort grandissement. Comme on peut le voir sur la Fig. 4.7, ces objets sont creux mais il nous est impossible de dire s'ils ont une structure tubulaire. Les parois de ces fibres sont

## 4.1 – Les différents échantillons de nanotubes de BN

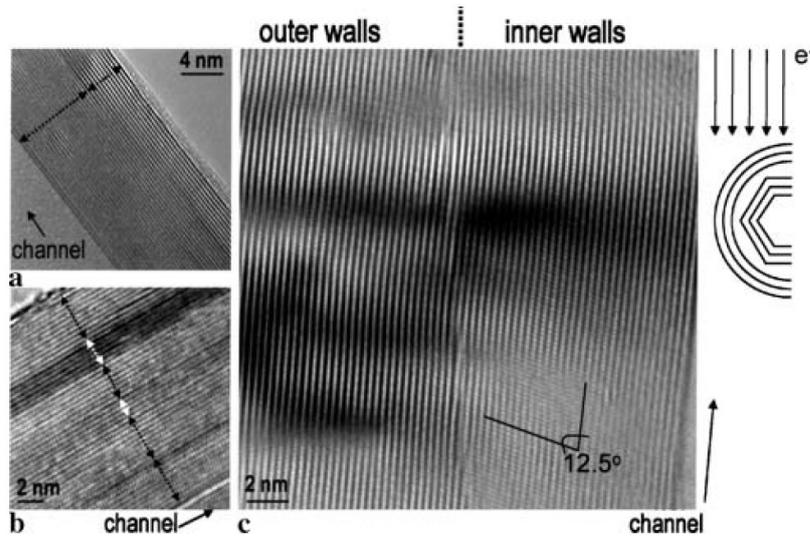


FIG. 4.5 – (a-c) Images HRMET montrant un contraste noir induit par des dislocations - (droite) Schéma de la structure des tubes [239].

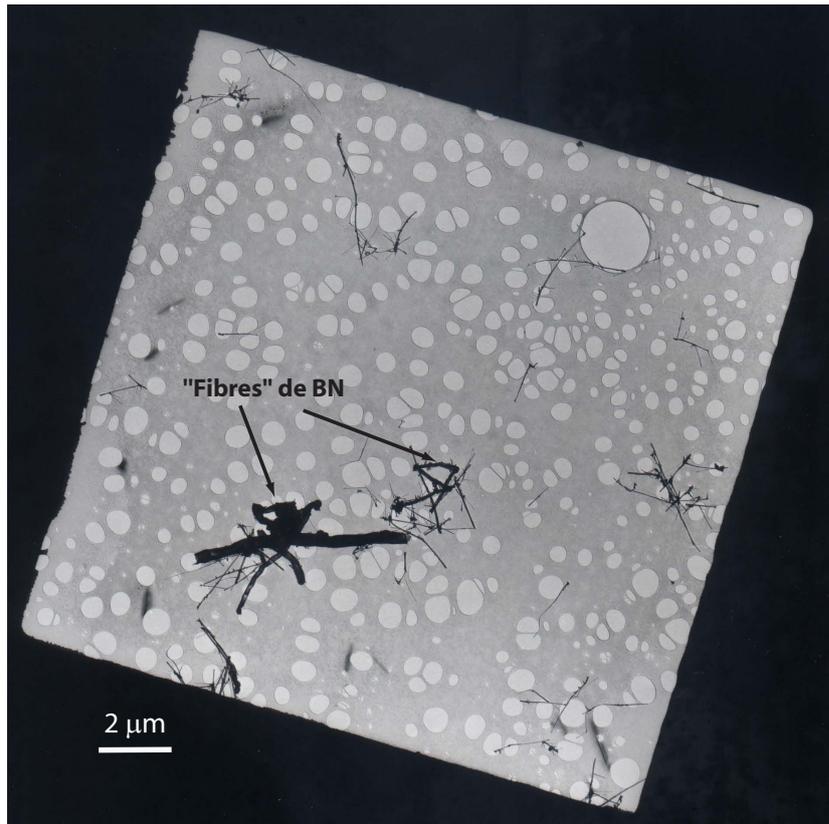


FIG. 4.6 – Image MET d'un carreau d'une grille MET représentatif de l'échantillon de nanotubes de D. Golberg, NIMS, Japon.

constituées de feuillets de BN espacés d'environ 0.34 nm. Cependant, leurs arrangements les uns par rapport aux autres ne sont pas parfaits car on peut observer des délaminations et/ou des rotations, du même type que dans le BN turbostratique [13, 20].

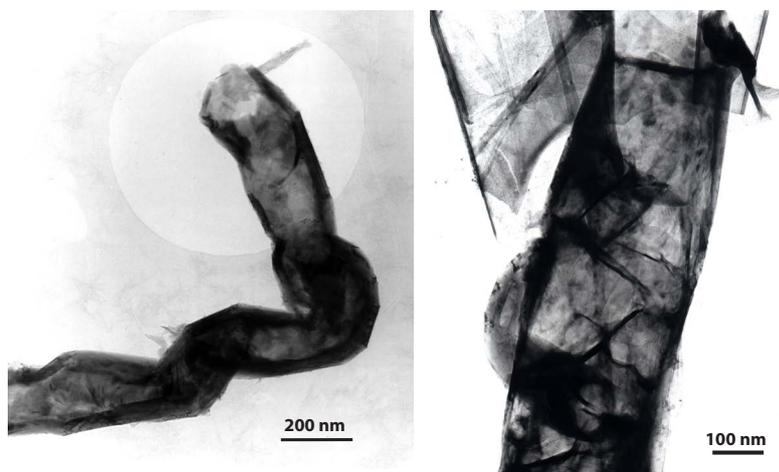


FIG. 4.7 – Images MET de fibres de BN observées dans l'échantillon de nanotubes de BN de D. Golberg.

La luminescence de ces structures a également été observée et est présentée dans l'Annexe 5.

#### 4.1.2 Les nanotubes de type bambou de Y. Chen - ANU, Australie

##### La méthode de synthèse

Nous avons également étudié des nanotubes de BN de type bambou. Comme on l'a présenté dans le Chapitre 1, l'équipe de Y. Chen de l'ANU en Australie est pionnière dans la synthèse de ce type de nanotubes par la méthode de broyage mécanique ("Ball Milling"). Dans le hBN, le broyage mécanique suivi d'un recuit permet de synthétiser du BN turbostratique [13]. Dans le cas des nanotubes, cette méthode ne permet pas de synthétiser des nanotubes multifeuillets classiques mais elle produit des nanotubes de type bambou dont la structure est bien connue.<sup>2</sup>

##### Structure des nanotubes de type bambou

Les images MET de l'échantillon de Y. Chen montrent une grande quantité de nanotubes de BN de type bambou, comme présenté sur la Fig. 4.1(c). Les images HRMET (Fig. 4.8) confirment cette structure bambou. Les tubes présentent de nombreux facettes dus aux compartiments caractéristiques de cette structure et les feuillets de BN sont bien espacés de 0.34 nm.

##### Autres structures

D'autres nanostructures à base de BN sont observées dans cet échantillon comme des fibres de BN et des plaquettes de hBN [128]. Il existe aussi des tubes cylindriques remplis

---

<sup>2</sup>La structure des nanotubes de type bambou est décrite dans le Chapitre 1.

#### 4.1 – Les différents échantillons de nanotubes de BN

---

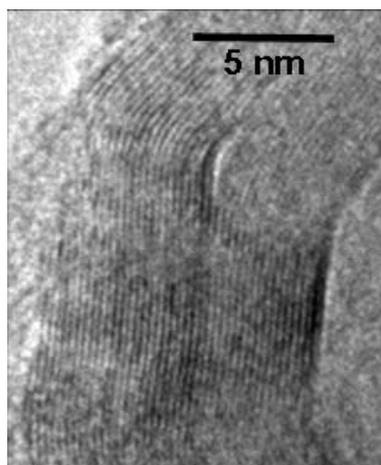


FIG. 4.8 – Image HRMET d'un nanotube de type bambou.

par du catalyseur ou non remplis. Pour les mesures optiques, cet échantillon a été centrifugé à 250000 G dans l'éthanol pour éliminer les plaquettes de hBN et les grosses fibres. Après ce traitement, nous pouvons observer des tubes de type bambou et des fibres de diamètres équivalents, comme présenté sur la Fig. 4.9. La luminescence de ces fibres a également été analysée et est présentée dans l'Annexe 5.

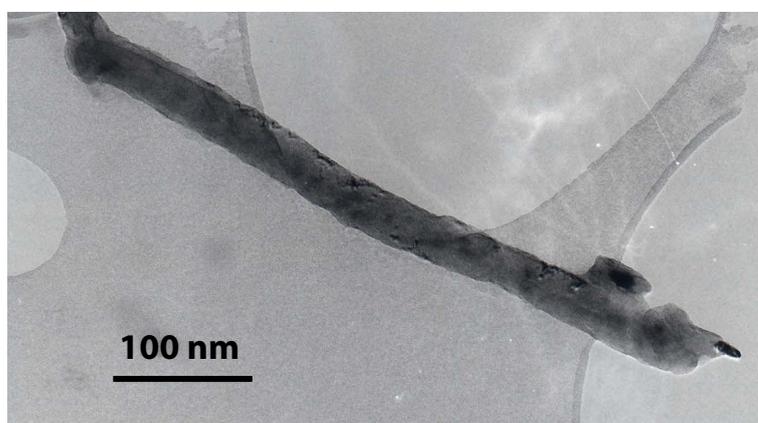


FIG. 4.9 – Image MET d'une fibre de BN observée dans l'échantillon de nanotubes de BN de type bambou.

Par comparaison avec l'échantillon de nanotubes multifeuillets classiques décrits précédemment, ces nanotubes montrent un facettage de tous les feuillets, inhérent à la structure bambou. Localement, leur structure montre une bonne cristallinité puisque les feuillets sont espacés de 0.34 nm. Les nanotubes de D. Golberg et les nanotubes de type bambou sont donc comparables du point de vue de la structure cristalline : on peut clairement identifier leurs défauts structuraux et la proportion de ces défauts par rapport au reste de la structure.

### 4.1.3 Les nanotubes multifeuillets du LMI, Lyon

Suite aux mesures optiques réalisées sur les nanotubes de BN de D. Golberg et de type bambou, nous avons voulu analyser les propriétés de luminescence de nanotubes de BN multifeuillets classiques mieux cristallisés. Pour cela, A. Brioude et D. Cornu nous ont fourni des nanotubes de BN multifeuillets synthétisés par la méthode décrite dans le Chapitre 1 consistant à faire croître des tubes à la surface d'un substrat d'alumine [100].

D'après nos observations MET, cet échantillon contient une grande quantité de nanotubes de BN multifeuillets présentant parfois de fins fragments de hBN le long des parois (Fig. 4.1). Ces nanotubes ont des gros diamètres extérieurs (entre 50 et 200 nm) et des petits diamètres internes. Leur synthèse étant réalisée à partir de composés carbonés (carbone amorphe et polypropylène) et d'acide borique [100], il est possible que les tubes contiennent des traces de carbone et d'oxygène. Les caractérisations en EELS réalisées au LMI [100, 240] montrent la présence de carbone amorphe à la surface des tubes.

Les observations MET que nous avons faites sur cet échantillon ont révélé que la structure des tubes est très différente d'un tube à l'autre. Comme on peut le voir sur la Fig. 4.10, on peut recenser une grande variété de défauts structuraux qui sont positionnés très aléatoirement le long des tubes. Nous avons donc pu repérer dans cet échantillon à la fois des nanotubes très mal cristallisés et des nanotubes bien cristallisés. Une partie des analyses optiques ont été réalisées au cours du stage de Master 2 de Cyrielle Roqueta [232] et seront présentées partiellement dans la section de discussion de ce chapitre.

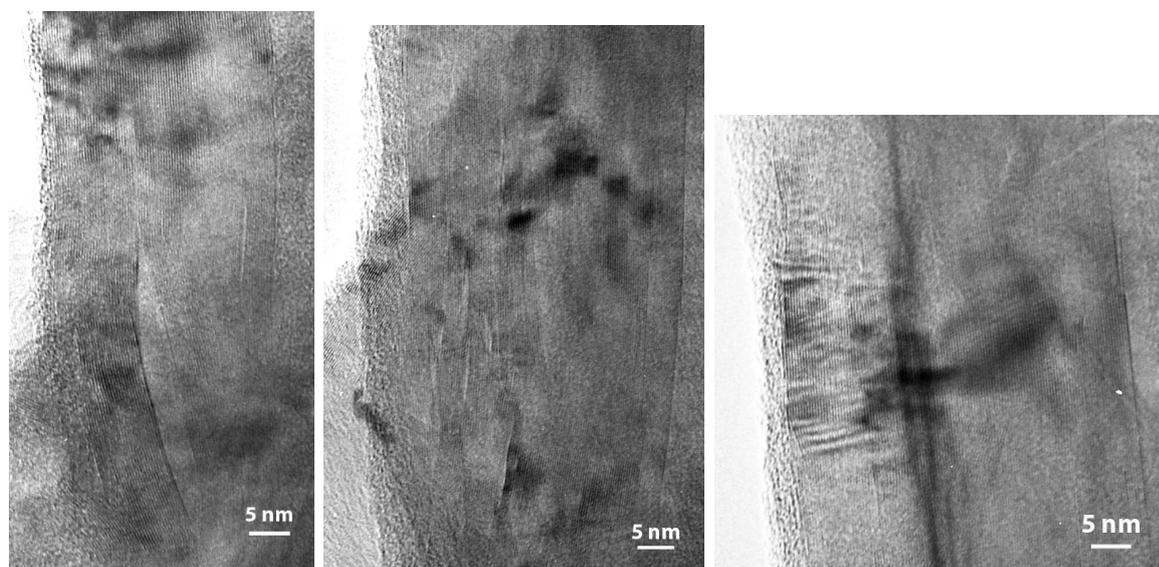


FIG. 4.10 – Images HRMET des nanotubes de BN multifeuillets fournis par A. Brioude et D. Cornu, LMI, Lyon.

## 4.2 Les propriétés optiques des nanotubes de BN fournis par D. Golberg

De la même manière que pour le hBN (Chapitre 3), nous avons étudié les propriétés optiques des nanotubes de BN à l'aide de l'absorption optique, la spectroscopie d'excitation

## 4.2 – Les propriétés optiques des nanotubes de BN fournis par D. Golberg

(PLE) et la spectroscopie de luminescence (CL et PL).

### 4.2.1 Les spectres d'absorption optique

Les échantillons de nanotubes de BN étudiés sont tous sous forme de poudre. Ainsi, de la même manière que pour le hBN, les spectres d'absorption optique ont systématiquement été enregistrés mais il est difficile d'en extraire des informations quantitatives. Sur la Fig. 4.11 est présenté le spectre d'absorption optique de nanotubes de BN multifeuillets de D. Golberg dispersés dans l'éthanol. Quel que soit l'échantillon de nanotubes de BN analysé, ces spectres sont tous identiques à ceux enregistrés pour le hBN et montrent 3 bandes d'absorption à environ 280 nm (4.4 eV), 230 nm (5.4 eV) et 210 nm (5.9 eV) [128, 200]. Par analogie avec le hBN, nous attribuons la bande à 280 nm à des transitions sur des niveaux profonds dans le gap, dus à des défauts ou des impuretés, et les bandes à 230 et 210 nm, à des transitions excitoniques.

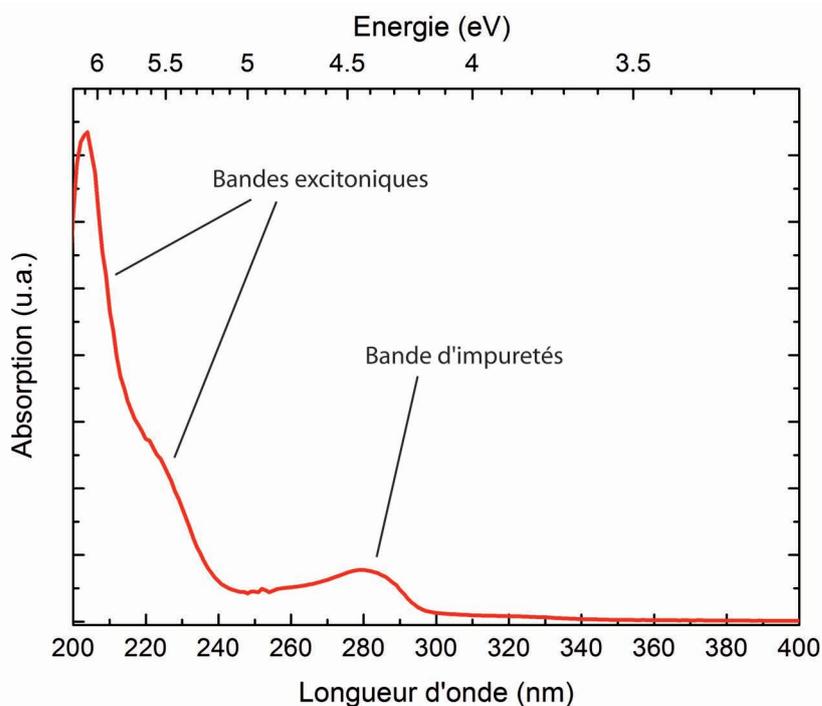


FIG. 4.11 – Spectre d'absorption optique des nanotubes de BN multifeuillets fournis par D. Golberg - T=300 K.

La similarité de ces spectres avec ceux du hBN nous indique que les transitions optiques sont probablement du même type dans ces deux matériaux ; leurs propriétés de luminescence sont donc probablement comparables.

### 4.2.2 Les propriétés de luminescence

Pour sonder les propriétés de luminescence des nanotubes de BN multifeuillets, nous avons réalisé des mesures de CL sur des nanotubes de BN individuels et, à l'échelle macroscopique, de PL excitée à 193 nm et à 248 nm. Les différents nanotubes étudiés ayant

des qualités cristallines et des structures variables, l'analyse des spectres de luminescence de nanotubes individuels est nécessaire avant toute mesure macroscopique.

#### 4.2.2.1 Spectroscopie et imagerie de CL sur des nanotubes de BN multifeuillets individuels

##### Images de CL et images MET

De la même manière que pour l'étude des propriétés de luminescence du hBN, la procédure expérimentale mise en place permet à la fois d'observer les spectres et les images de CL d'un nanotube donné, et aussi d'analyser sa structure cristalline en MET. Grâce à cette méthode, nous avons pu enregistrer des images de CL de nanotubes de BN bien identifiés, comme présenté sur la Fig. 4.12.

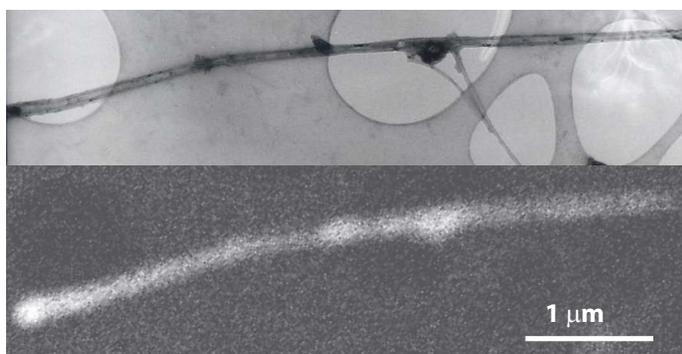


FIG. 4.12 – (haut) Image MET et (bas) Image de CL ( $T=100$  K,  $I=400$  pA) d'un nanotube de BN multifeuillets de 75 nm de diamètre (D. Golberg, NIMS, Tsukuba).

L'image de CL de la Fig. 4.12 montre que les nanotubes de BN sont bien luminescents et que l'émission est observée de manière homogène le long du tube. Ces observations ont été les premières preuves expérimentales de l'émission des nanotubes de BN [241].

##### Spectres de CL

Grâce à la corrélation des images MET et des images de CL, nous pouvons observer la luminescence de nanotubes individuels, enregistrer leurs spectres de luminescence et connaître leurs caractéristiques structurales. Sur la Fig. 4.13, les images MET et CL d'un nanotube de 60 nm de diamètre ainsi que son spectre de CL sont présentés. Le spectre de luminescence de ce nanotube est composé de 2 bandes à environ 320 nm et 230 nm. La bande à haute énergie est constituée de 2 pics à environ 226 nm et 233 nm.

On constate que le rapport d'intensités des deux bandes de luminescence principales s'inverse lorsqu'on corrige le spectre de la réponse instrumentale (Fig. 4.13). Par souci de cohérence avec les résultats présentés dans le chapitre précédent, nous ne montrerons que des spectres de CL non corrigés de la réponse instrumentale. Il faut tout de même remarquer que les spectres corrigés révèlent que l'émission lumineuse des nanotubes de BN est maximale autour de 230 nm. Ces mesures sont très prometteuses pour l'utilisation des nanotubes de BN comme source UV.

## 4.2 – Les propriétés optiques des nanotubes de BN fournis par D. Golberg

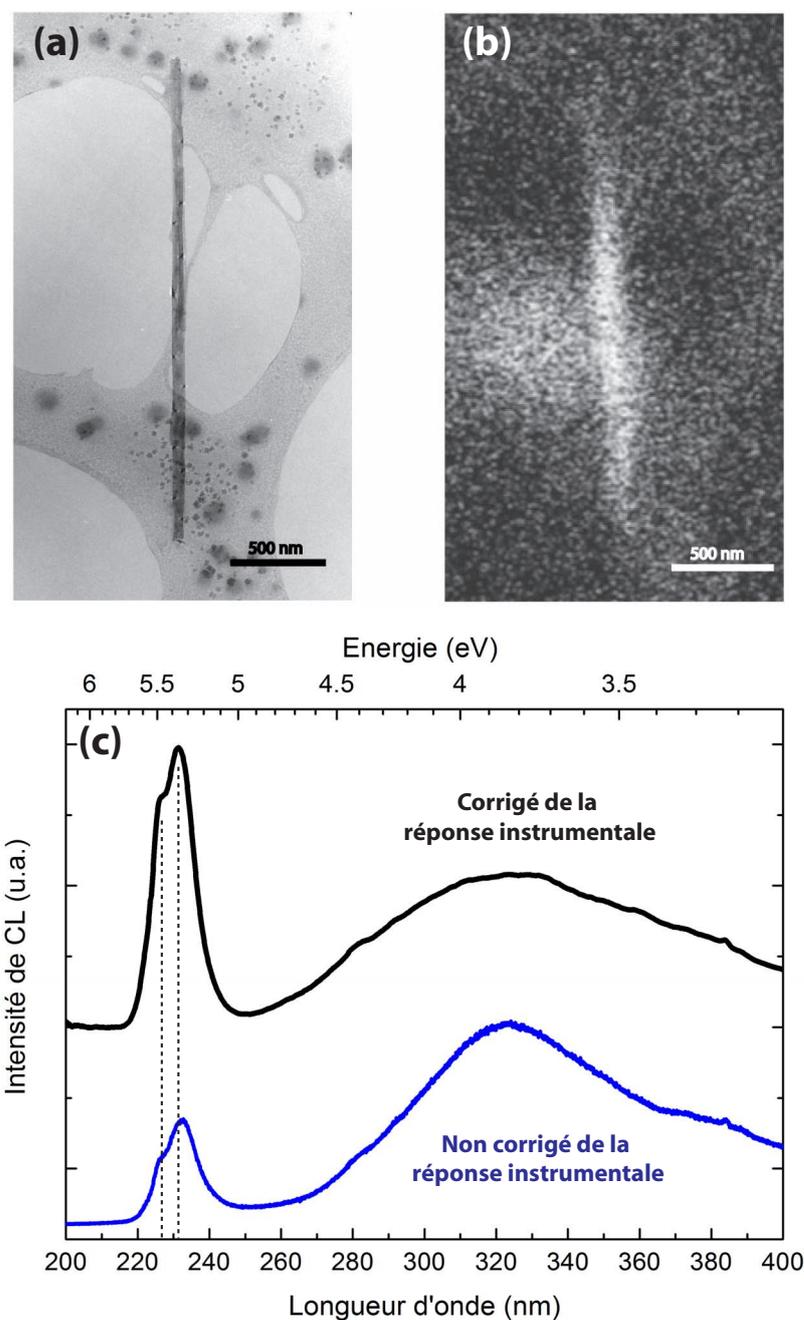


FIG. 4.13 – Image MET (a) et image de CL (b) d'un nanotube de BN (60 nm de diamètre) ; (c) Spectre de CL de ce nanotube corrigé et non corrigé de la réponse spectrale -  $T=100$  K,  $I=2.8$  nA.

Les spectres de CL de quatre nanotubes de BN, de diamètres extérieurs égaux à 30, 60, 75 et 110 nm sont présentés sur la Fig. 4.14. Les images MET de ces nanotubes révèlent qu'ils sont respectivement composés d'environ 25, 50, 60 et 120 feuillets de BN. Sur cette figure, les spectres de luminescence des nanotubes individuels sont comparés au spectre de luminescence d'un ensemble de nanotubes constitué d'une centaine de nanotubes (observation en MET et en MEB). On constate que tous ces spectres montrent les mêmes

caractéristiques : ils sont constitués de 2 bandes de luminescence dont les maxima sont centrés autour de 320 nm et 233 nm. Il faut remarquer que le spectre de CL de l'ensemble de nanotubes est quasiment superposable aux spectres de CL des nanotubes individuels. Ces résultats montrent clairement que, pour cet échantillon de nanotubes de BN, des mesures optiques à l'échelle macroscopique peuvent révéler les propriétés optiques intrinsèques des nanotubes de BN de manière complémentaire avec des mesures sur tube unique.

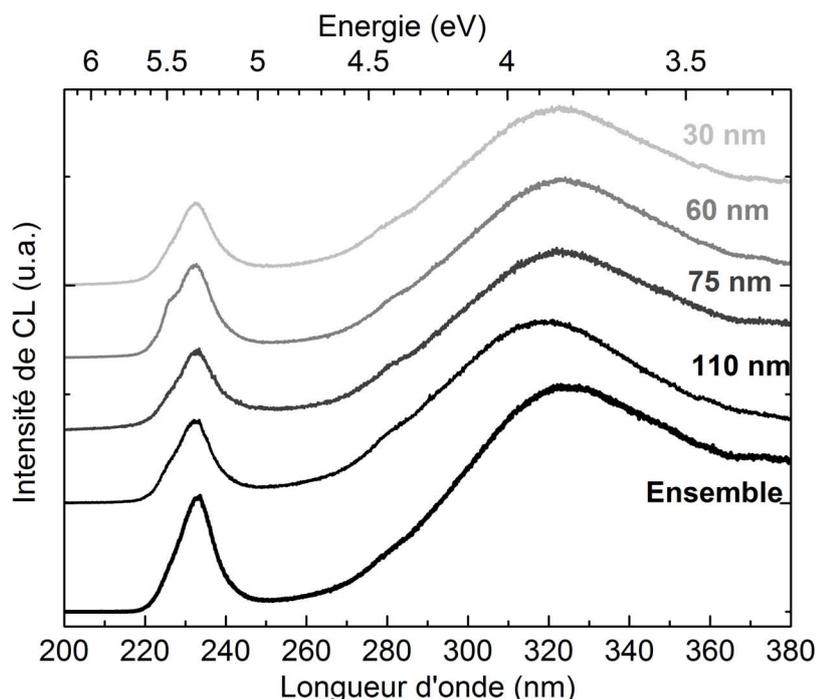


FIG. 4.14 – Spectres de CL de nanotubes de BN multifeuillets individuels de diamètres extérieurs égaux à 30, 60, 75 et 110 nm -  $T=100$  K,  $I=2.8$  nA - (bas) Spectre de CL d'un ensemble de nanotubes de BN multifeuillets -  $T=100$  K,  $I=1.8$  nA.

### La bande de défauts/impuretés

La bande de luminescence large autour de 320 nm (Fig. 4.13) a déjà été observée lors de mesures macroscopiques de CL et de PL sur des nanotubes de BN multifeuillets non purifiés [8, 189], sur des nanofils de BN [197, 59] et sur des plaquettes de BN (“whiskers”) [196]. Etant donné sa largeur ( $FWHM \sim 1.3$  eV) et sa position (maximum autour de 305 nm), nous pouvons proposer, de la même manière que pour hBN, qu'elle est relative à des transitions sur des niveaux profonds dans le gap, dus à des défauts ou des impuretés.

Il faut remarquer que, contrairement à ce qui est observé dans hBN, on n'observe pas de structure marquée de répliques de phonons (Fig. 4.15). Les nanotubes de BN multifeuillets ayant une structure proche du hBN, au moins localement, et en raison de leurs propriétés de luminescence similaires, ils devraient présenter le même type de couplage électron-phonon que hBN.

– Si le mode de phonon impliqué dans hBN était un mode local, on s'attendrait à

observer pour les nanotubes les même répliques de phonons marquées.

- Si le mode de phonon impliqué dans hBN est un mode LO, les répliques de phonons marquées dans hBN sont dues à un couplage avec un mode bien défini, comme suggéré dans le Chapitre 3 (mode LO à 199.7 meV). Dans le cas des nanotubes, la structure cristalline n'étant pas parfaitement définie, on peut penser qu'il existe une dispersion des modes LO en fonction de la qualité cristalline, de la courbure ou de l'enroulement. Ainsi, les répliques de phonons correspondantes peuvent être observées à des énergies différentes et se superposer, d'où l'observation de bandes larges plutôt qu'une structure fine de répliques bien définies.

Il faut tout de même mentionner que même si nous n'avons jamais observé de structure marquée dans les spectres de luminescence des nanotubes de BN, Wu *et al.* [9] et Han *et al.* [193] ont reporté des spectres de PL et de CL sur des ensembles de tubes avec les mêmes répliques de phonons que celles observées dans hBN. Ces résultats seront discutés dans la section 4.3.3 en les comparant avec nos spectres de PL excités à 248 nm.

### La bande excitonique

Comme on le voit sur la Fig. 4.16, la bande de luminescence UV d'un nanotube individuel est, comme celle d'un ensemble de nanotubes, légèrement structurée. Elle peut être décomposée en deux Gaussiennes centrées sur 233.0 nm (5.32 eV) et sur 225.2 nm (5.51 eV), et de largeurs à mi-hauteur (FWHM) respectivement égales à environ 230 meV et 150 meV. Cette structure est plus ou moins marquée selon le degré de cristallinité du tube. On n'observe pas d'élargissement de ces raies pour un ensemble de tubes. Ce résultat indique que la largeur de cette bande n'est pas due à un élargissement inhomogène dû aux différents tubes sondés mais qu'elle est bien intrinsèque.<sup>3</sup> Par analogie avec les interprétations proposées pour les spectres de luminescence du hBN (Chapitre 3) et en se basant sur les prédictions théoriques pour les nanotubes de BN [4, 5], nous pouvons supposer que cette bande UV n'est pas due à des transitions interbandes mais à des recombinaisons excitoniques, du même type que dans le hBN.

En comparant les spectres de CL du hBN et des nanotubes de BN (Fig. 4.15), on constate que leurs bandes excitoniques diffèrent par leurs longueurs d'onde d'émission, leurs structures et leurs largeurs à mi-hauteur. Ces différences seront discutées lors de la présentation des mesures de PL, dans la section 4.2.2.2.

### Comparaison avec hBN et entre absorption et émission

Si l'on compare les spectres d'absorption et d'émission d'un ensemble de nanotubes de BN multifeuillets (Fig. 4.11 et Fig. 4.14), on retrouve les mêmes caractéristiques que pour le hBN : par analogie, on peut considérer que les transitions optiques à l'origine de la bande d'absorption à 280 nm et de la bande de luminescence autour de 320 nm sont des transitions sur des niveaux profonds dans le gap, dus à des défauts ou des impuretés. En ce qui concerne les bandes à plus hautes énergies, en se référant aux prédictions

---

<sup>3</sup>Ce genre d'élargissement est très courant dans les boîtes quantiques notamment.

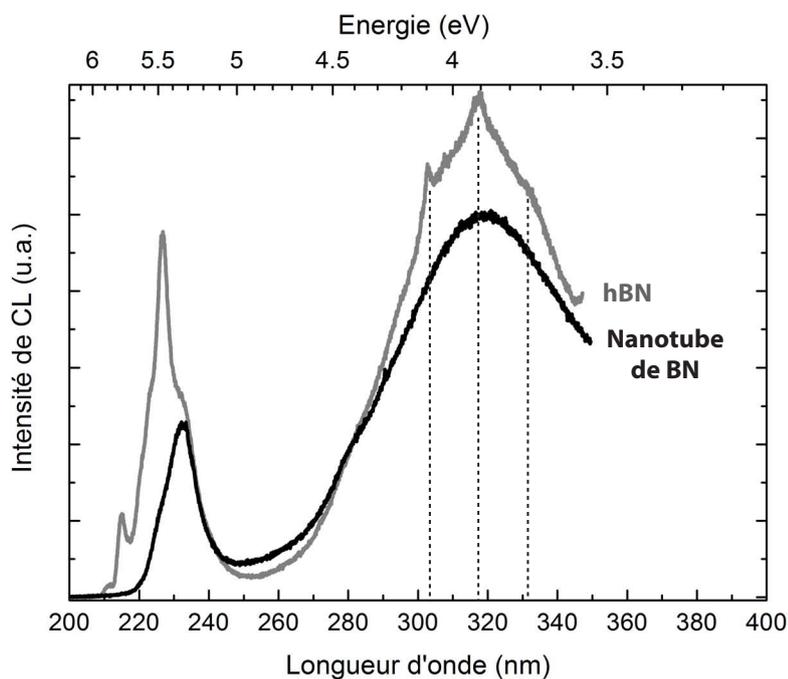


FIG. 4.15 – Spectres de CL d'un microcristal de hBN ( $I=400$  pA) (gris) et d'un nanotube de BN multifeuillets ( $\varnothing=110$  nm,  $I=2.8$  nA) (noir) -  $T=100$  K.

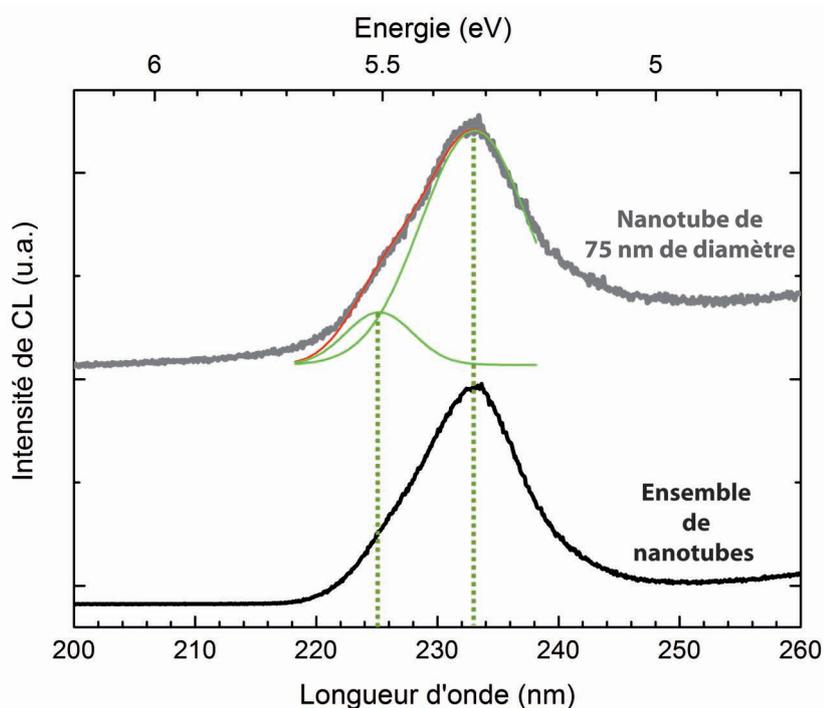


FIG. 4.16 – Spectres de CL de la bande UV d'un nanotube de BN individuel ( $\varnothing=75$  nm,  $I=2.8$  nA) (gris) et d'un ensemble de tubes ( $I=1.8$  nA) (noir) - La décomposition de la courbe grise (rouge) est faite par des Gaussiennes (courbes vertes).

théoriques indiquant que ces deux matériaux ont des propriétés optiques similaires avec de forts effets excitoniques [1, 4, 5], on peut penser que les bandes d'absorption à 230 nm et 210 nm et la bande de luminescence des nanotubes autour de 230 nm sont dues à des transitions excitoniques du même type que dans hBN.

### Spectres de CL en fonction de la densité d'excitation

Afin de confirmer les interprétations des deux bandes de luminescence des nanotubes de BN multifeuillets proposées ci-dessus, nous avons enregistré leurs spectres de CL en faisant varier le courant du faisceau d'électrons. Comme on peut le voir sur la Fig. 4.17, les évolutions des intensités des deux bandes sont différentes et semblent confirmer leur attribution : l'intensité de la bande d'impuretés/défauts autour de 320 nm varie linéairement avec la densité d'excitation alors que la bande excitonique autour de 230 nm varie en  $I^{0.85}$ . Ce comportement avec la densité d'excitation est tout à fait comparable à ce qui a été observé en CL et en PL pour les deux bandes d'émission du hBN (Chapitre 3). Par analogie, ces mesures confortent donc les interprétations de ces émissions à environ 320 nm et 230 nm : la bande à 320 nm est due à des transitions sur des niveaux profonds dans le gap et celle à 230 nm à des recombinaisons excitoniques.

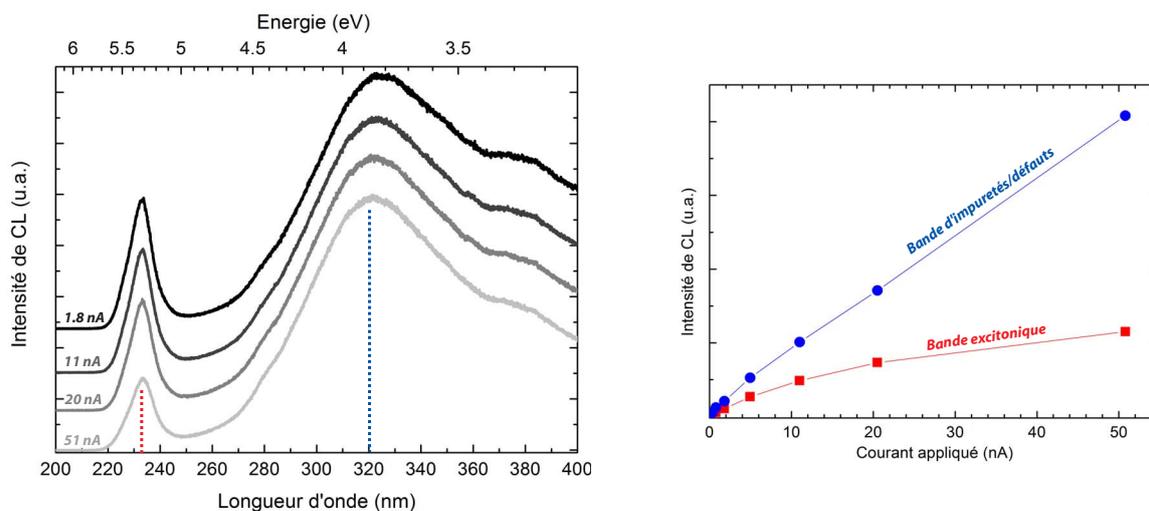


FIG. 4.17 – (gauche) Spectres de CL d'un ensemble de nanotubes de BN multifeuillets à différents courants -  $T=100$  K. (droite) Evolution des intensités de CL à 320 nm et 232 nm en fonction du courant appliqué.

Il est intéressant de noter que la bande excitonique sature à une densité d'excitation plus faible que la bande d'impuretés/défauts. Ceci semble donc indiquer qu'il existe des canaux de désexcitation à partir des niveaux excitoniques. En se référant aux interprétations spectrales proposées pour hBN dans le Chapitre 3, on peut proposer que des niveaux d'excitons auto-piégés puissent en être à l'origine. Il n'est pas possible à l'heure actuelle de vérifier cette hypothèse ; des mesures de luminescence résolue en temps pourraient apporter des éléments de réponse.

### Images de CL monochromatiques

Nous avons aussi enregistré des images de CL monochromatiques de nanotubes individuels centrées sur les longueurs d'onde des maxima des deux bandes : à 233 et à 320 nm. La Fig. 4.18(a) montre l'image MET du nanotube de 75 nm de diamètre dont le spectre est présenté sur la Fig. 4.14. En comparant les images de CL monochromatiques de ce tube, on constate que la distribution spatiale de lumière n'est pas exactement la même. Alors que l'émission à 320 nm est assez homogène le long du tube (Fig. 4.18(c)), celle à 233 nm semble plus intense sur certaines zones du tube, comme indiqué sur la Fig. 4.18(b). Les images MET à fort grandissement de ces zones montrent qu'elles correspondent en fait à des endroits où le tube n'est pas en contact avec la peau de carbone amorphe sur laquelle il est déposé.

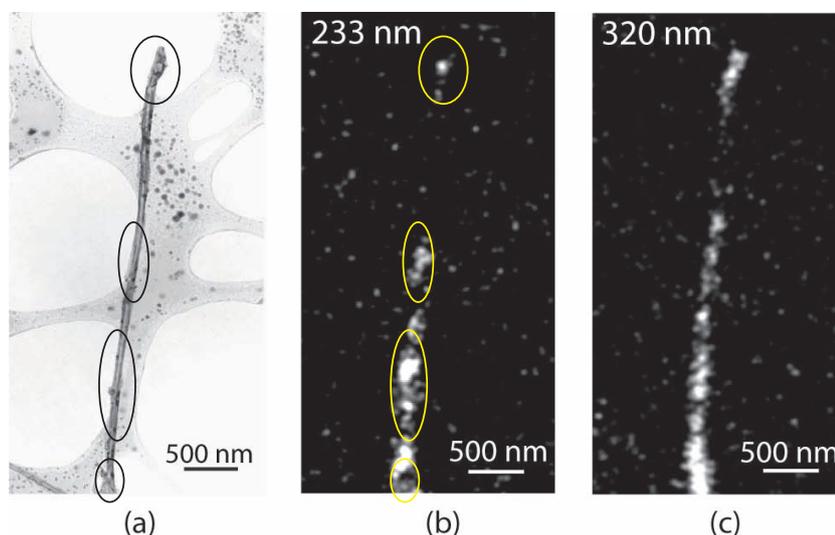


FIG. 4.18 – (a) Image MET d'un nanotube de BN de 75 nm de diamètre, (b) et (c) Images de CL centrées à 233 et 320 nm - Les ellipses indiquent les zones où le nanotube n'est pas en contact avec la peau de carbone (noir)/où la luminescence est plus intense (jaune).

Pour confirmer ce phénomène, nous avons enregistré d'autres images de CL à 233 nm pour différents tubes. Sur la Fig. 4.19, la comparaison des images MET et de CL à 233 nm de nanotubes de 60 nm et de 30 nm de diamètre confirme cette observation : la lumière issue des recombinaisons excitoniques est principalement détectée lorsque le tube est suspendu dans le vide. Ce phénomène a été mentionné dans le Chapitre 3 car il a déjà été observé sur certaines cristallites de hBN. Il a également été observé pour les nanotubes de carbone, lorsque les nanotubes semiconducteurs (émetteurs de lumière visible/infrarouge) sont en contact avec des matériaux métalliques tels que des nanotubes de carbone métalliques, des molécules organiques ou des substrats métalliques [242, 243, 244, 245]. Cette diminution de la luminescence observée lorsque le tube est en contact avec un objet conducteur peut donc être attribuée, de la même manière que pour les nanotubes de carbone, à un transfert de charge entre les nanotubes de BN semiconducteurs et la membrane conductrice.

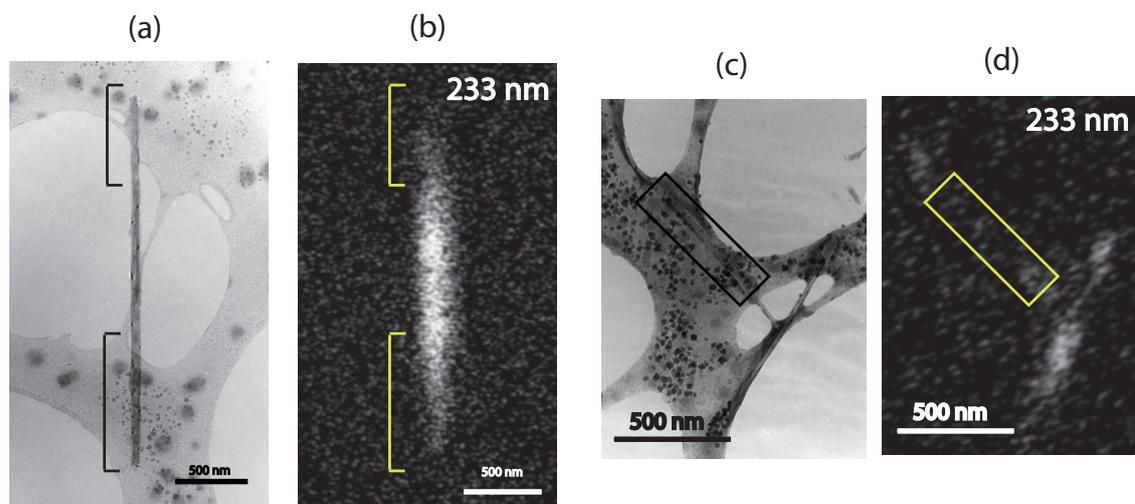


FIG. 4.19 – (a)-(c) Images MET de nanotubes de BN de 60 nm et 30 nm de diamètre. (b)-(d) Images de CL à 233 nm de ces tubes. Les zones où les tubes sont en contact avec la peau de carbone et où la luminescence est faible sont indiquées.

Comme nous n’observons pas de différence entre les spectres de luminescence de nanotubes de BN individuels et d’ensembles de tubes, nous avons poursuivi leur analyse par des mesures macroscopiques de PL et de PLE sur des dépôts de ces nanotubes.

### 4.2.2.2 PL excitée à 193 nm

Comme pour le hBN (Chapitre 3), nous avons enregistré les spectres de PL excités à 193 nm (6.4 eV) d’un dépôt de ces nanotubes de BN multifeuillets. Sur la Fig. 4.20, on peut comparer les spectres de PL à 5 K de ce dépôt de nanotubes avec le spectre de hBN. Le spectre de PL de ces nanotubes est très similaire à celui enregistré en CL sur un ensemble de tubes (Fig. 4.14) : il est composé des deux mêmes bandes de luminescence autour de 230 nm et de 300 nm. Par comparaison avec hBN, on constate que la bande UV des nanotubes de BN multifeuillets est bien moins structurée et qu’elle est décalée vers le rouge. En ce qui concerne la bande d’impuretés, on n’observe pas de répliques de phonons marquées mais on distingue une légère structure, repérée en pointillés sur la Fig. 4.20.

Les spectres de PL des nanotubes de BN à différentes températures sont présentés sur la Fig. 4.21. De la même manière que pour les mesures réalisées sur hBN et présentées dans le Chapitre 3, les mesures de PL étant macroscopiques, l’alignement optique reste inchangé avec la température. Les intensités des bandes de luminescence sont donc directement comparables d’une température à l’autre. Alors que la bande d’impuretés ou de défauts autour de 300 nm ne varie ni en position, ni en largeur avec la température, la structure de la bande UV semble se modifier.

Sur la Fig. 4.22, on peut comparer plus précisément les intensités des émissions UV des nanotubes de BN en fonction de la température et avec les émissions UV du hBN. La première observation est la différence de structure de cette bande UV : pour le hBN, elle est constituée de plusieurs pics à environ 210 nm, 211 nm, 215 nm (exciton libre),

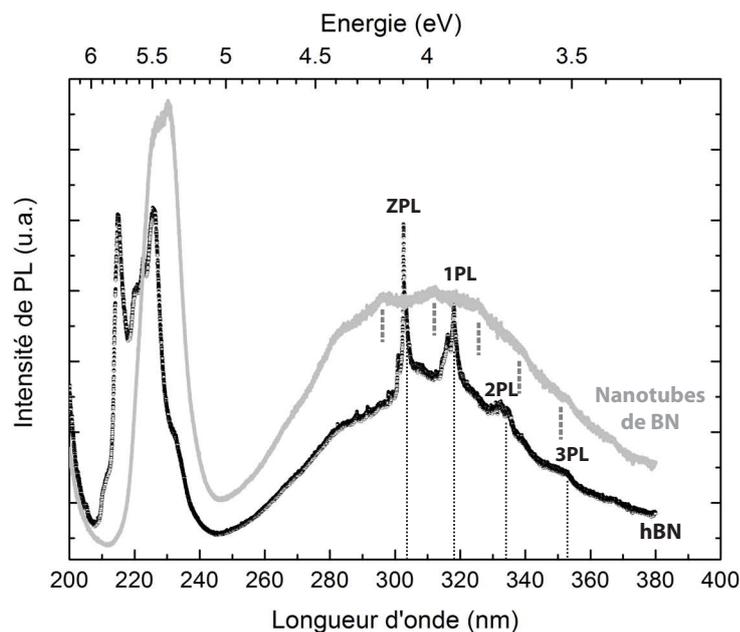


FIG. 4.20 – (gris) Spectre de PL d'un dépôt de nanotubes de BN multifeuillets -  $\lambda_{exc}=193$  nm,  $T=5$  K - (noir pointillé) Spectre de PL du hBN Aldrich -  $T=5$  K. Spectres corrigés de la réponse instrumentale.

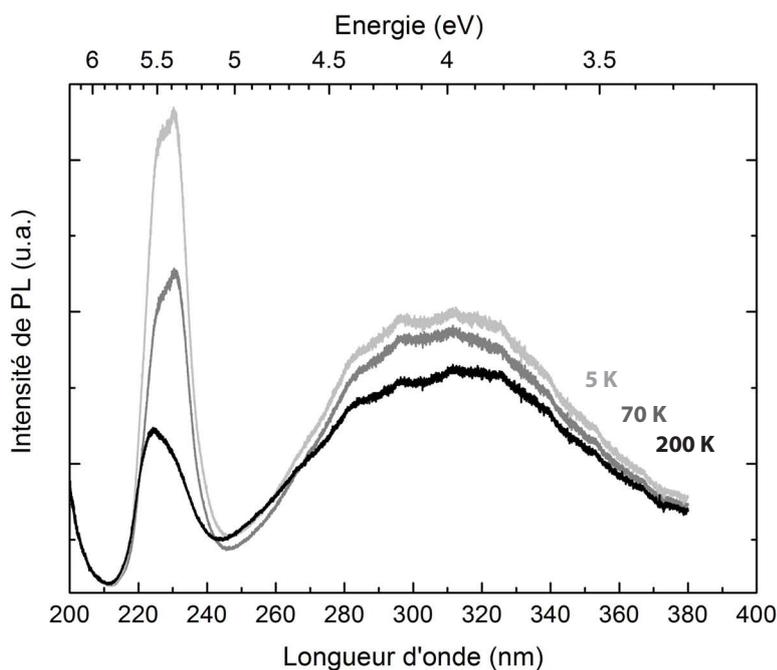


FIG. 4.21 – Spectres de PL des nanotubes de BN multifeuillets à 200 K, 70 K et 5 K.  $\lambda_{exc}=193$  nm - Spectres corrigés de la réponse instrumentale.

220 nm-222.5 nm-226.5 nm (excitons liés à des défauts structuraux) et 234 nm (q-DAP). Pour les nanotubes, il est très difficile de déterminer précisément la structure de cette bande car elle est large et ne montre pas de pics fins. On peut cependant la décomposer

## 4.2 – Les propriétés optiques des nanotubes de BN fournis par D. Golberg

en Gaussiennes aux paramètres différents selon la température. On considèrera, comme pour les spectres de CL de nanotubes de BN individuels, qu'elle est composée d'au moins 2 bandes à environ 224 et 232 nm, correspondant aux longueurs d'ondes des intensités maximales repérées à basse température.

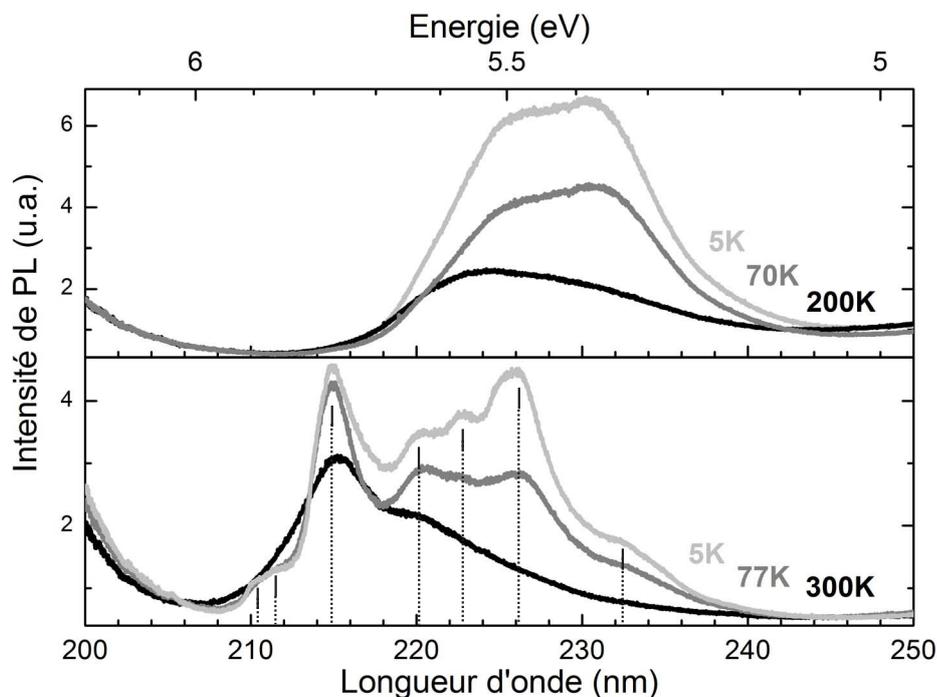


FIG. 4.22 – Spectres de PL sur la bande UV des nanotubes de BN (haut) et du hBN (bas) à différentes températures.

Concernant l'évolution des intensités de ces bandes de luminescence en fonction de la température, on constate que le comportement n'est pas tout à fait le même pour les nanotubes que pour le hBN. Dans les deux cas, les raies s'affinent à basse température et leurs intensités augmentent : l'intensité triple pour les nanotubes et pour les excitons liés du hBN (220 nm et 226.5 nm) alors qu'elle double à peine pour l'exciton libre du hBN (215 nm). De plus, alors que les excitons liés du hBN dominent à basse température et qu'ils ne sont quasiment pas visibles à température ambiante, on observe juste une légère inversion du rapport d'intensités des bandes des nanotubes : à 200 K, le maximum est observé à environ 224 nm avec un épaulement à 232 nm ; à 5 K le maximum est à 232 nm avec l'émission à 224 nm légèrement moins intense.

Contrairement à ce qui est observé dans hBN, l'émission UV des nanotubes est très large. On n'observe pas de raie fine, à haute énergie et dont l'intensité augmente légèrement avec la température, comme le pic à 215 nm correspondant à la recombinaison des excitons libres du hBN. En comparant les énergies des émissions lumineuses de hBN et celles des nanotubes de BN, il semble que l'émission à 232 nm des nanotubes soit quasiment à la même énergie que la transition q-DAP du hBN (234 nm) [22]. On peut donc penser à première vue qu'elles ont la même nature. Cependant, l'intensité de cette bande à 232 nm des nanotubes triplant à basse température, de la même manière que les excitons liés du

hBN, il semble qu'elle corresponde plus à une transition excitonique qu'à une transition donneur-accepteur.

### 4.2.2.3 PLE

Afin de comprendre plus précisément les propriétés de luminescence décrites ci-dessus, nous avons enregistré les spectres d'excitation de ce même échantillon de nanotubes. Comme ce qui a été présenté pour le hBN dans le Chapitre 3, la spectroscopie d'excitation est une technique très utile pour sonder les niveaux électroniques et les canaux de désexcitations à l'origine des émissions lumineuses.

La bande de luminescence UV des nanotubes étant constituée d'au moins 2 bandes, les spectres de PLE ont été détectés à 226 nm et à 232 nm et comparés à ceux du hBN, comme présenté sur la Fig. 4.23. Les spectres de PLE des nanotubes à 226 nm et 232 nm sont très comparables et montrent un maximum à 213 nm.

- Tout d'abord, le fait que ces deux spectres soient similaires indiquent que les émissions à 226 et 232 nm ont probablement la même origine.
- Ensuite, en comparant ces spectres avec les spectres de PLE du hBN, on constate que les spectres de PLE des nanotubes sont quasiment identiques à celui du hBN détecté à 227 nm, *i.e.* à l'énergie de la transition correspondant à la recombinaison des excitons liés.

Dans le cas du hBN, le maximum de ce spectre de PLE est observé à 213 nm, c'est-à-dire à l'énergie des niveaux électroniques des excitons libres, à partir desquels sont formés les excitons liés (émission à 227 nm). On a montré dans le Chapitre 3 que cette émission correspond à la recombinaison d'excitons liés à des dislocations et des joints de grains. Les spectres de PLE du hBN sur ces excitons liés et des nanotubes à 226 et 232 nm étant très similaires, on peut penser que les mêmes processus soient en jeu et que les émissions à 226 et 232 nm correspondent aussi à des excitons liés à des défauts structuraux. La comparaison de ces spectres nous indique donc que l'énergie des niveaux des excitons libres de ces nanotubes qui se piègent dans des états d'excitons liés est la même que celle du hBN (213 nm-5.82 eV). Le fait qu'on n'observe pas d'émission lumineuse à l'énergie des excitons libres dans les nanotubes est très comparable à ce qui est observé dans le hBN déformé (Chapitre 3) : les excitons libres formés à 5.82 eV (213 nm) sont immédiatement piégés dans des niveaux d'excitons liés aux défauts structuraux et à plus basse énergie. Plus la quantité de défauts est grande, moins la transition sur les niveaux d'excitons libres est radiative.

On peut également penser que des transitions donneur-accepteur soient impliquées dans ces émissions vu la proximité en énergie de la transition q-DAP du hBN (234 nm). En comparant le spectre de PLE du hBN sur cette émission q-DAP (234 nm) avec celui des nanotubes à 232 nm, on observe pour le premier cas un maximum à 217 nm et pour le deuxième un maximum à 213 nm et un épaulement à 217 nm. Il est donc possible que l'émission à 232 nm des nanotubes soit due en majeure partie à des recombinaisons excitoniques (maximum à 213 nm) et, dans une moindre mesure, à des transitions DAP proches en énergie.

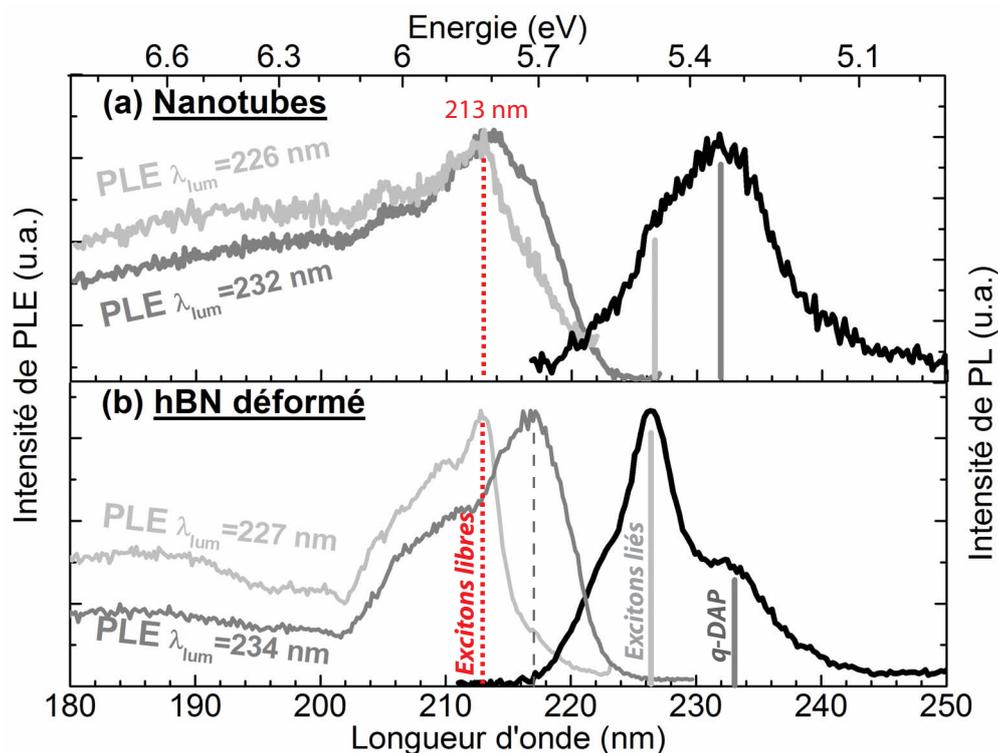


FIG. 4.23 – Spectres (noir) de PL ( $\lambda_{exc}=213$  nm) et (gris) de PLE (a) des nanotubes de BN multifeuillets à 226 nm et 232 nm ( $\pm 0.65$  nm) et (b) du hBN déformé (poudre pressée) à 227 nm et 234 nm [22] - T=9 K.

#### 4.2.2.4 Discussion

Les résultats de CL, PL et PLE obtenus sur les nanotubes de BN multifeuillets nous permettent de proposer des interprétations sur l'origine et la nature de leurs propriétés optiques. La première observation marquante est que l'on n'observe pas de différence sur les spectres de CL, et plus particulièrement sur la bande UV, de nanotubes de BN multifeuillets de différents diamètres, compris entre 30 et 110 nm (Fig. 4.14). Ceci indique que, cette bande étant due à des recombinaisons excitoniques, les effets excitoniques dans ces nanotubes ne varient pas en fonction de leur diamètre, *i.e.* qu'il n'y a pas de confinement quantique dans ces structures. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les prévisions théoriques [1, 4, 5] indiquant la présence d'excitons de type Frenkel dans le hBN et les nanotubes de BN : les nanotubes étudiés étant constitués d'au moins 20 feuillets de BN et les excitons étant localisés seulement sur quelques atomes [1], l'extension spatiale de ces excitons est largement inférieure à la taille des nanotubes.

La deuxième observation marquante est la différence dans la structure de la bande de luminescence UV entre le hBN et les nanotubes de BN (Fig. 4.20) et, notamment, le décalage vers le rouge d'environ 200 meV entre l'émission de l'exciton libre du hBN et l'émission des nanotubes (Fig. 4.24). A première vue, ce genre de décalage vers le rouge entre l'émission du matériau massif et celle du matériau dérivé de dimensionnalité réduite peut être attribué à une différence dans la structure de bandes et notamment à une variation de la valeur du gap et des énergies excitoniques. En effet, la réduction de

dimensionnalité a pour conséquence d'augmenter l'énergie du gap [135] mais aussi de créer un confinement quantique et, donc, d'augmenter les énergies de liaisons des excitons. La combinaison de ces deux effets peut donc être à l'origine d'un décalage de l'émission pour le matériau de dimension réduite. Dans notre cas, cette hypothèse peut être écartée car les spectres de PLE montrent clairement que le hBN et les nanotubes ont le même type de structures électroniques et notamment des structures excitoniques très semblables. Le fait que nous n'observons pas de différence entre les spectres d'absorption optique du hBN et des nanotubes de BN multifeuillets en est une autre évidence. Ces résultats indiquent donc que les différences spectrales observées en émission sur les bandes UV sont en fait dues aux effets excitoniques. On peut donc proposer que les décalages en énergie et les largeurs à mi-hauteur des émissions des nanotubes par rapport à celles du hBN peuvent être dus à :

- Des différences dans le type de recombinaisons excitoniques telles que des excitons liés à des défauts caractéristiques des nanotubes ou à certaines impuretés, des excitons piégés ou autopiégés autour de sites particuliers.
- Des effets de polarisation ou des effets de contraintes différents dans les tubes et le hBN du fait de la géométrie tubulaire des nanotubes.

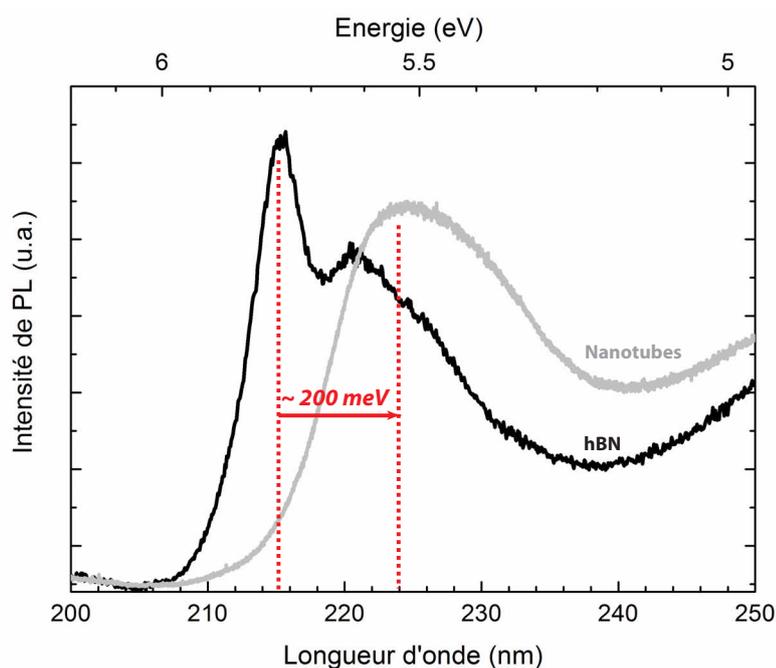


FIG. 4.24 – Spectres de PL des nanotubes de BN multifeuillets (gris) et du hBN Aldrich (noir) -  $\lambda_{exc}=193$  nm et  $T=300$  K ; spectres non corrigés de la réponse instrumentale.

Comme on l'a rappelé dans le Chapitre 3, des changements importants sont observés sur les spectres de CL du hBN après une déformation mécanique. D'après les mesures de Watanabe *et al.* [176] et nos résultats expérimentaux [223], le décalage vers le rouge de l'émission du hBN déformé et la disparition de l'émission due à la recombinaison des excitons libres peut s'expliquer par l'augmentation de la densité de défauts et le piégeage des excitons dans des niveaux d'excitons liés. Dans le cas des nanotubes de BN multifeuillets, l'analyse structurale en MET, HRMET et diffraction électronique [239]

de ces tubes montre que leurs parois présentent des défauts structuraux tout le long du tube du fait du facettage des feuillettes internes. La structure de ces tubes peut donc être assimilée à celle du hBN déformé. Ainsi, on peut penser que localement les effets excitoniques sont identiques à ceux du hBN et que les propriétés de luminescence de ce type de nanotubes sont similaires à celles du hBN déformé, c'est-à-dire dominées par des recombinaisons d'excitons liés. Les spectres de PLE des nanotubes confirment cette interprétation puisque les émissions à 226 et 232 nm se comportent exactement de la même manière que l'émission à 227 nm du hBN, due à la recombinaison d'excitons liés.

L'autre hypothèse pouvant expliquer le décalage vers le rouge de l'émission des nanotubes par rapport au hBN est la présence de champs électriques internes différents dans ces deux matériaux.<sup>4</sup> Il faut noter que ce phénomène, et plus précisément la piézoélectricité, est assez courant dans les semiconducteurs III-V de structure hexagonale [248] du fait de leur polarité et de leur anisotropie. En ce qui concerne les nanotubes, la courbure inhérente aux nanotubes est la source de contraintes supplémentaires par rapport à la structure du hBN massif. Ces contraintes peuvent être à l'origine de champs électriques internes pouvant être responsables d'un décalage vers le rouge de l'émission. Les effets de contraintes et de champs électriques internes sont d'ailleurs souvent associés à des grandes largeurs à mi-hauteur des bandes d'émissions. Ces effets ne sont pas suffisamment connus dans le hBN et les nanotubes pour que l'on puisse déterminer précisément leur rôle dans leurs propriétés optiques mais ils semblent devoir être pris en compte.

L'autre différence notable entre la bande UV du hBN et celle des nanotubes est sa structure et les largeurs à mi-hauteur des émissions. Alors que dans le hBN les excitons liés sont à l'origine d'émissions fines à 220, 222.5 et 226.5 nm, les émissions excitoniques des nanotubes sont larges et autour de 224 et 232 nm. Ces différences peuvent être dues aux mêmes phénomènes énoncés ci-dessus :

- Des sites de piégeage des excitons différents dans le hBN et les nanotubes de BN. Les défauts structuraux dans le hBN, à l'origine des bandes de luminescence à 220 et 226.5 nm, sont des joints de grains et des dislocations (Chapitre 3) [223]. Les défauts structuraux dans les nanotubes sont plus complexes à déterminer et probablement plus divers. Une variété des sites de piégeage pourrait d'ailleurs expliquer la largeur de la bande excitonique des nanotubes de BN par rapport au hBN.
- Des champs électriques locaux dans les nanotubes induits par les défauts structuraux à l'origine du piégeage des excitons. Les nanotubes de BN ayant une structure tubulaire, l'environnement chimique et la constante diélectrique sont probablement différents de ceux du hBN. Ceci peut également expliquer la largeur des émissions dans ces tubes.

### 4.2.3 Photoconductivité

L'intérêt des mesures de photoconductivité a été présenté dans le chapitre précédent avec la description des mesures de Remes *et al.* [186] sur hBN. Dans notre cas, les mesures

---

<sup>4</sup>Des mesures en spectroscopie et microscopie à effet tunnel combinées à des calculs ont récemment mis en évidence [167, 191, 246, 247] que les nanotubes de BN multifeuillettes sont soumis à des champs électriques internes importants lors de ces expériences, à l'origine notamment d'un fort effet Starck.

n'ont pas été réalisées dans les conditions optimales et sont à l'heure actuelle préliminaires. La description du montage expérimental et les conditions expérimentales sont présentées dans l'Annexe 3. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Sylvain Maine et Riad Haidar du Département d'Optique Théorique et Appliquée (DOTA) de l'Onera. Le but de ces expériences était de mesurer la valeur du gap et d'éventuellement observer un photocourant issu de l'ionisation des excitons.

Cette mesure a été réalisée sur des nanotubes de BN multifeuillets déposés sur des électrodes interdigitées de platine (Fig. 4.25) espacées de  $10\ \mu\text{m}$ . Le photocourant, de l'ordre du pA, est mesuré à 300 K sous une tension de 195 V. Le champ électrique appliqué est donc d'environ  $2.10^7\ \text{V.m}^{-1}$  et l'énergie thermique de 25 meV.

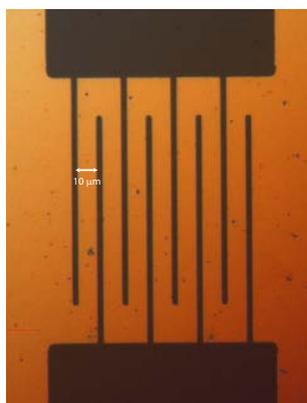


FIG. 4.25 – Micrographie des électrodes de Pt interdigitées utilisées pour les mesures de photoconductivité.

Le photocourant mesuré pour cet échantillon de nanotubes de BN est présenté sur la Fig. 4.26. Etant donné les conditions expérimentales et les incertitudes de mesures décrites dans l'Annexe 3, nous ne pouvons pas déterminer précisément de seuil correspondant aux porteurs libres ni de pic correspondant à l'ionisation des excitons. Il est tout de même intéressant de remarquer qu'on mesure un photocourant pour une excitation d'énergie supérieure à 4.96 eV ( $\lambda_{exc} < 250\ \text{nm}$ ) et un maximum autour de 6 eV (205 nm). Ce signal peut être dû à l'ionisation des excitons libres des nanotubes (à 5.8 eV-213 nm) et à des porteurs issus de niveaux donneurs.

Pour approfondir ces mesures et en extraire des informations quantitatives sur la valeur du gap et les énergies des niveaux excitoniques, nous les reproduirons prochainement en variant l'espacement des électrodes (et donc le champ électrique appliqué), en diminuant la température et en améliorant les conditions expérimentales. Nous espérons pouvoir mettre en évidence les niveaux d'excitons libres et déterminer la valeur de la bande interdite de ces nanotubes.

Les mesures de CL et de PL ont mis en évidence la forte luminescence UV de ces structures. Les spectres de PLE et l'évolution des intensités de PL en fonction de la température indiquent clairement que les émissions lumineuses autour de 230 nm sont dues à la recombinaisons d'excitons liés à des défauts, exactement comme ce qui est observé dans le hBN déformé [176, 177]. Pour approfondir ces interprétations, il faut analyser d'autres types de nanotubes comme des nanotubes présentant d'autres types de défauts

## 4.3 – Discussion générale

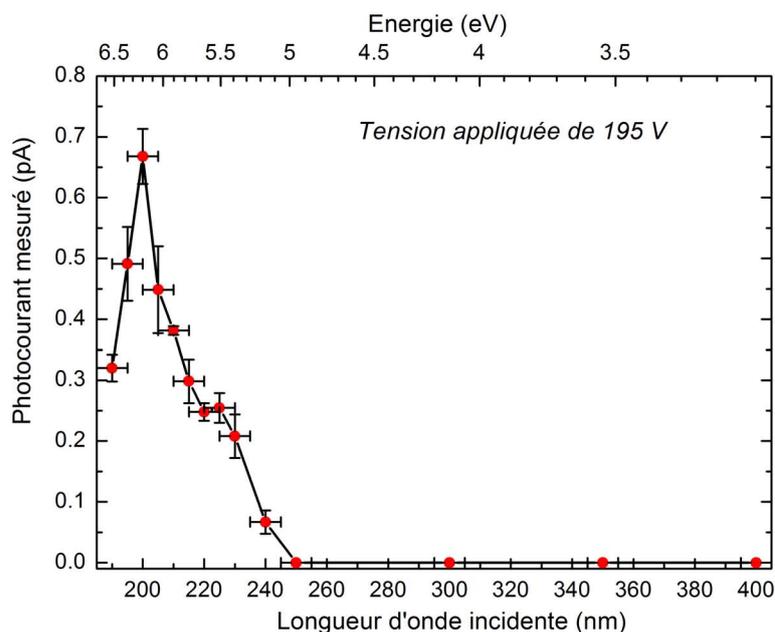


FIG. 4.26 – Spectre du photocourant mesuré sous une tension de 195 V pour un dépôt de nanotubes de BN multifeuillets -  $T=300$  K. Les conditions expérimentales sont décrites dans l'Annexe 3.

et des tubes mieux cristallisés. Des expériences de CL et de PL seront prochainement réalisées sur deux types d'échantillons synthétisés par CVD et fournis par Alex Zettl (Berkeley, USA) et Benji Mauryama (US Air Force, USA).

## 4.3 Discussion générale

### 4.3.1 Images et spectres de CL des nanotubes de BN de type bambou

Nous avons réalisé des mesures de CL sur le deuxième échantillon de nanotubes de BN multifeuillets à notre disposition dont la structure est connue : les nanotubes de BN de type bambou. Comme on peut le voir sur la Fig. 4.27, ces nanotubes de BN de type bambou sont également luminescents et l'émission lumineuse totale est distribuée de manière homogène le long du tube. Comme pour les nanotubes de BN multifeuillets classiques, l'émission semble plus diffuse sur les zones où le tube est posé sur la membrane et on détecte donc un signal lumineux plus intense lorsque le tube n'est pas en contact avec la peau de carbone.

Le spectre de luminescence du nanotube de type bambou de la Fig. 4.27 (a) est présenté sur la Fig. 4.28. Ce spectre est très similaire à celui des nanotubes de BN multifeuillets classiques puisqu'il est composé de 2 bandes de luminescence avec des maxima à environ 233 nm et 320 nm. La bande de luminescence autour de 320 nm est très semblable à celle des nanotubes de BN multifeuillets puisqu'elle ne présente pas non plus de structure

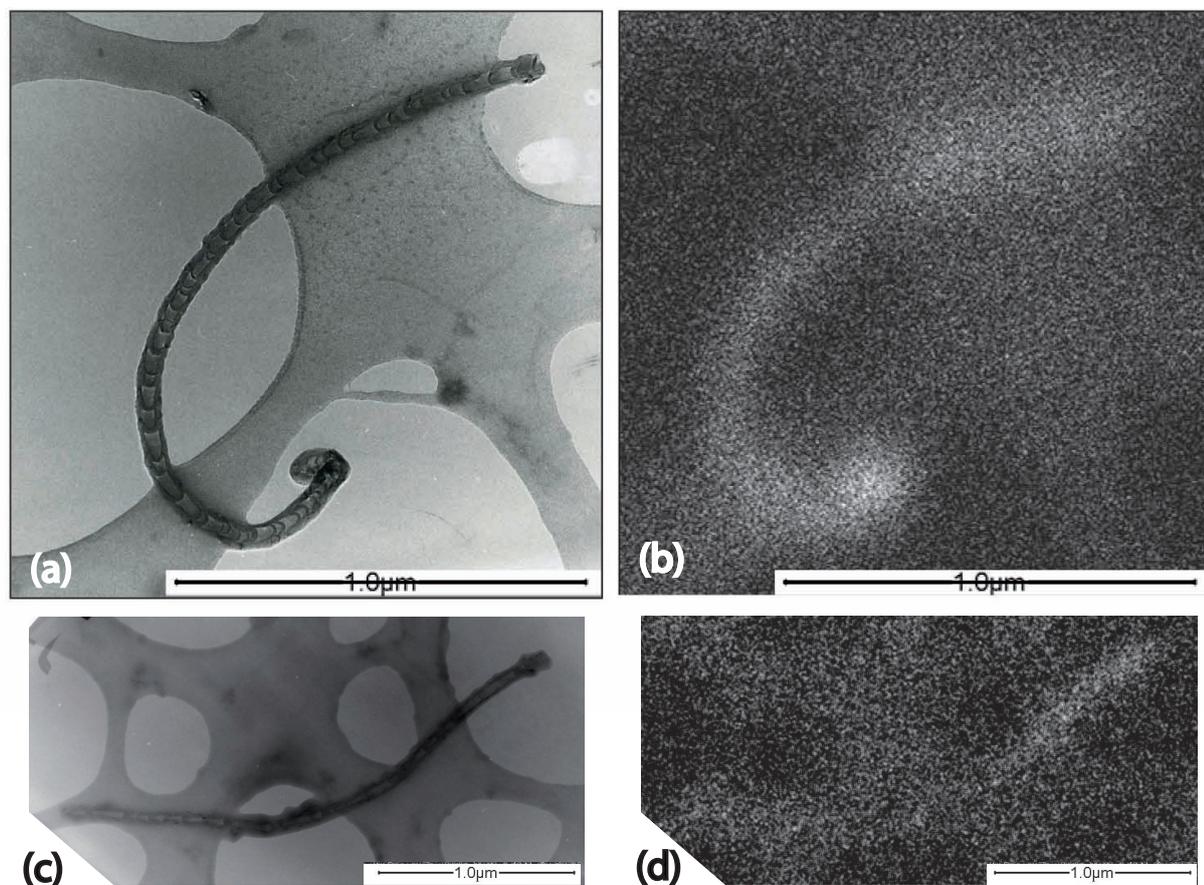


FIG. 4.27 – (a)-(c) Images MET de nanotubes de BN de type bambou ; (b)-(d) Images de CL de ces nanotubes -  $T=6$  K,  $I=530$  pA.

de répliques de phonons. La bande UV est comparable à celle des nanotubes de BN multifeuillets en position et en largeur (Fig. 4.14).

Il faut tout de même ajouter que le rendement de luminescence de ces nanotubes est nettement plus faible que celui des nanotubes de BN multifeuillets classiques mais cela n'a pas pu être quantifié de manière précise. Pour avoir une idée de cette différence, à courant et à température égaux, notons que pour observer un spectre de CL d'un tube isolé avec un bon rapport signal sur bruit, il faut enregistrer un spectre pendant environ 30 minutes pour un nanotube de type bambou et seulement quelques dizaines de secondes pour un nanotube de BN multifeuillets. Cette différence de rendement de luminescence est cohérente avec l'analyse structurale décrite au début de ce chapitre. Même si les nanotubes de BN multifeuillets classiques présentent des défauts structuraux le long des parois, ils sont globalement mieux cristallisés car formés de feuillets de BN de longueur équivalente à la longueur du tube et enroulés les uns autour des autres. Les nanotubes de BN de type bambou sont quant à eux formés de nanodomains de BN bien cristallisés qui forment les compartiments très facettés, assemblés les uns avec les autres pour former un tube. Ceci est tout à fait similaire à ce qui est observé dans le hBN : l'intensité de luminescence est d'autant plus grande que le degré de cristallinité est bon [176].

Si l'on regarde plus attentivement la bande UV des nanotubes de BN de type bambou

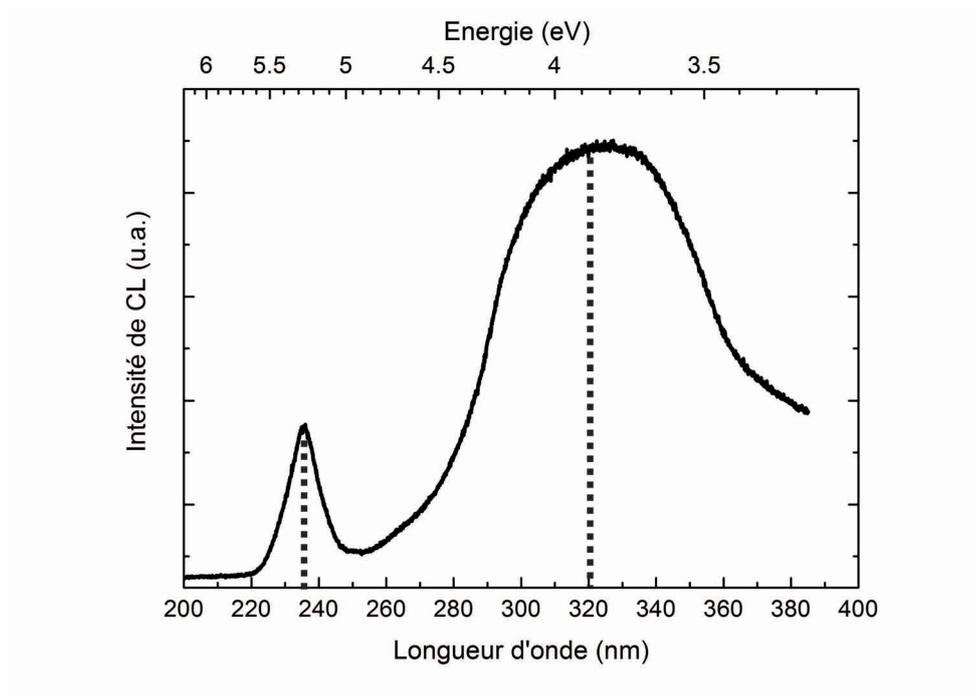


FIG. 4.28 – Spectre de CL du nanotube de BN de type bambou représenté sur la Fig. 4.27 (a) - T=6 K, I=530 pA.

(Fig. 4.29), on constate que cette bande peut être décomposée en 2 Gaussiennes dont les positions sont légèrement différentes de celles obtenues pour les nanotubes de BN multifeuillets : une Gaussienne centrée à 227.5 nm (5.45 eV) ; FWHM=160 meV et une Gaussienne centrée à 235.7 nm (5.26 eV) ; FWHM=220 meV. Ces tubes de BN étant facettés, on peut penser que, comme les nanotubes de BN multifeuillets classiques, ces émissions sont dues à la recombinaison d'excitons liés aux défauts structuraux. On peut proposer que la légère différence en énergie de ces émissions par rapport à celles des nanotubes multifeuillets classiques (225.2 nm-FWHM=160 meV ; 233.0 nm-FWHM=230 meV) soit due soit au fait que les défauts ne sont pas rigoureusement les mêmes dans ces deux structures ; soit au fait que ces mesures n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (montages expérimentaux et températures différents) et que les spectres ne sont pas corrigés de la réponse instrumentale.

Quoi qu'il en soit, ces observations sur les nanotubes de BN de type bambou confirment les interprétations proposées à partir des mesures sur les nanotubes de BN multifeuillets : les propriétés de luminescence des nanotubes de BN multifeuillets sont dominées par des recombinaisons d'excitons liés et on n'observe pas d'émission correspondant à la recombinaison d'excitons libres. Dans l'autre sens, il nous a paru intéressant d'étudier la luminescence de nanotubes de BN multifeuillets bien cristallisés, comme certains tubes de l'échantillon fourni par le LMI à Lyon.

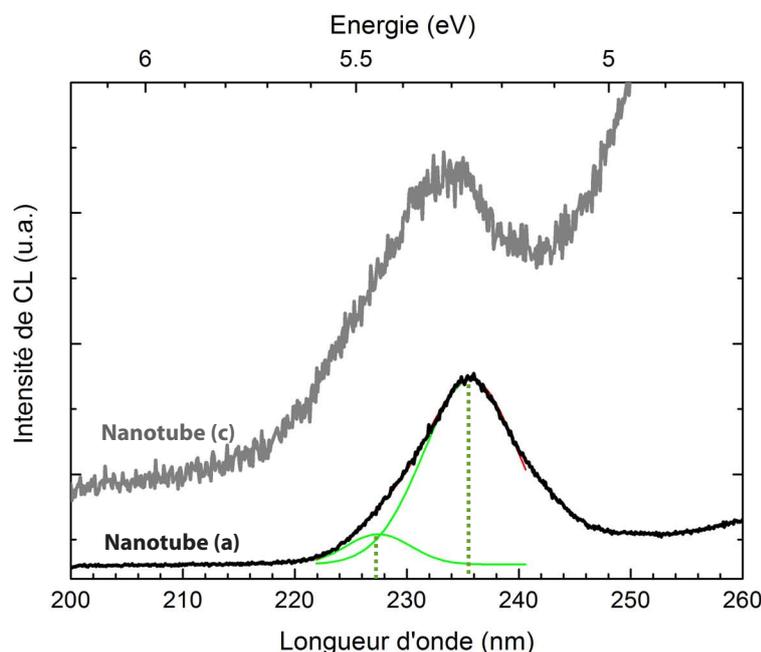


FIG. 4.29 – Spectres de CL de la bande excitonique des nanotubes de BN de type bambou présentés sur la Fig. 4.27.  $T=6$  K,  $I=530$  pA.

### 4.3.2 Luminescence des nanotubes de BN multifeuillets du LMI, Lyon

Comme nous l'avons présenté dans la section 4.1.3, les nanotubes fournis par le LMI à Lyon sont très inhomogènes en qualité cristalline. Nous avons donc enregistré des spectres et des images de CL de plusieurs nanotubes individuels caractérisés structurellement en MET. Ces analyses ont été approfondies lors du stage de Master 2 de Cyrielle Roquelet [232].

Globalement, les spectres de CL de ces nanotubes sont très similaires à ceux des autres nanotubes multifeuillets : les émissions les plus intenses sont observées à 225 et 230 nm (Fig. 4.30). Quel que soit le tube sondé, les émissions UV sont plus fines spectralement ( $\sim 150$  meV) et plus intenses que celles des nanotubes de BN de D. Golberg. Cette observation conforte l'analyse structurale montrant qu'ils sont globalement mieux cristallisés que ceux de D. Golberg synthétisés par MOCVD. En effet, même s'ils possèdent une grande variété de défauts, ces tubes ne sont pas facettés et les défauts observés sont des défauts ponctuels qui ne sont pas distribués de manière homogène le long des tubes.

Selon le tube analysé, nous avons tout de même pu repérer certaines différences spectrales comme :

- L'apparition de nouvelles émissions dans la bande UV qui n'ont jamais été observées sur les autres échantillons. Ces émissions sont à plus basse énergie ( $\sim 240$  nm) et sont moins intenses que celles des excitons liés à 225 et 230 nm. De la même manière que pour l'émission à 234 nm du hBN (q-DAP), elles peuvent être attribuées à des transitions donneur-accepteur. Elles peuvent aussi correspondre à la recombinaison d'excitons liés à d'autres défauts.
- La structure de la bande UV peut varier le long d'un tube (énergies des émissions

### 4.3 – Discussion générale

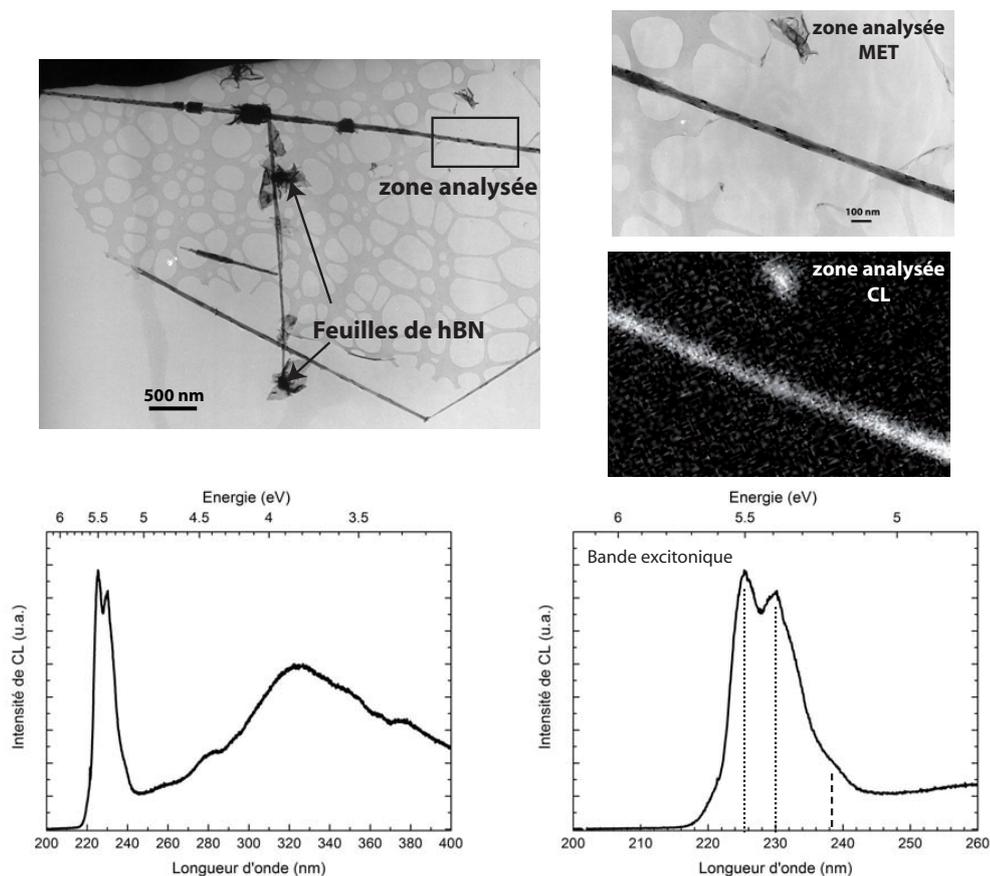


FIG. 4.30 – (haut) Images MET et CL de la zone sondée. (bas) Spectre de CL du nanotube analysé -  $T=100$  K,  $I=0.6$  nA - (droite) zoom sur la bande excitonique.

et intensités relatives). Dans ces cas, les zones sondées présentent effectivement une cristallinité variable. D'autres zones montrent des caractéristiques spectrales similaires à du hBN déformé (émissions à 220 et 222.5 nm) ; elles correspondent pour la plupart à des zones épaisses [232].

Nous avons également enregistré les spectres de PL de ces nanotubes à l'échelle macroscopique. En comparant avec les spectres des nanotubes de D. Golberg (Fig. 4.31), nous constatons, comme en CL, que les largeurs à mi-hauteur des bandes excitoniques sont plus fines. L'évolution de l'intensité de cette bande en fonction de la température est identique à celle des nanotubes de D. Golberg : on n'observe pas de raie fine à haute énergie et les émissions sont favorisées à basse température (Fig. 4.32). Les spectres de PL à basse température font apparaître un épaulement à environ 221 nm (5.61 eV) que l'on peut également attribuer à des excitons liés à des défauts.<sup>5</sup> Ces mesures confirment donc l'interprétation proposée : les propriétés de luminescence des nanotubes de BN multifeuillets

<sup>5</sup>Il faut noter que ces nanotubes présentent souvent des fines feuilles de hBN à leurs extrémités (Fig. 4.30) et que cet échantillon n'est pas exempt de petits fragments de hBN ; ceux-ci peuvent être responsables d'émissions UV similaires à celles de hBN (220, 222.5 et 226 nm).

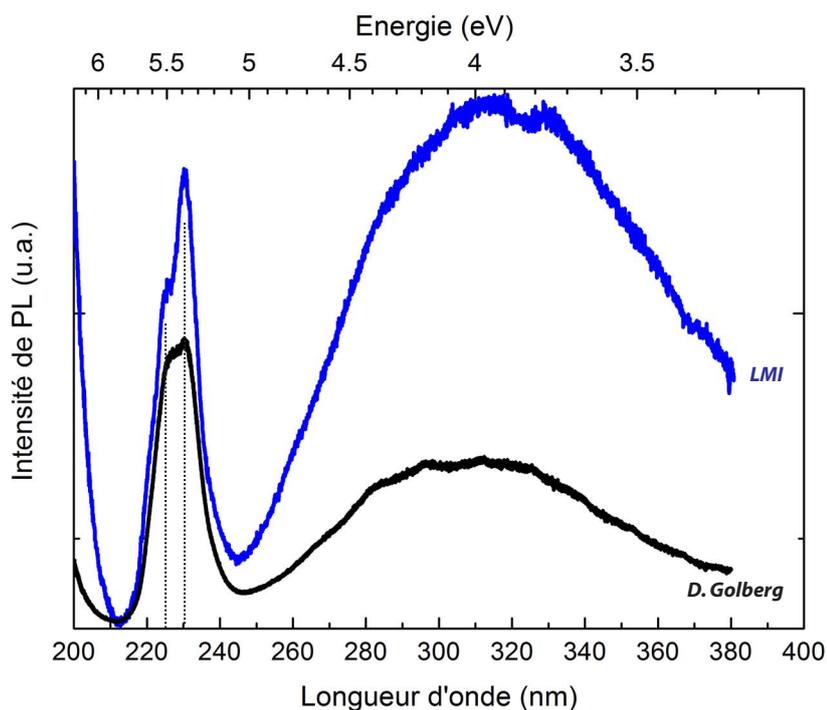


FIG. 4.31 – Spectres de PL d'un dépôt de nanotubes de BN multifeuillets (bleu) du LMI et (noir) de D. Golberg -  $\lambda_{exc}=193$  nm,  $T=5$  K.

sont dominées par des recombinaisons d'excitons liés à des défauts.

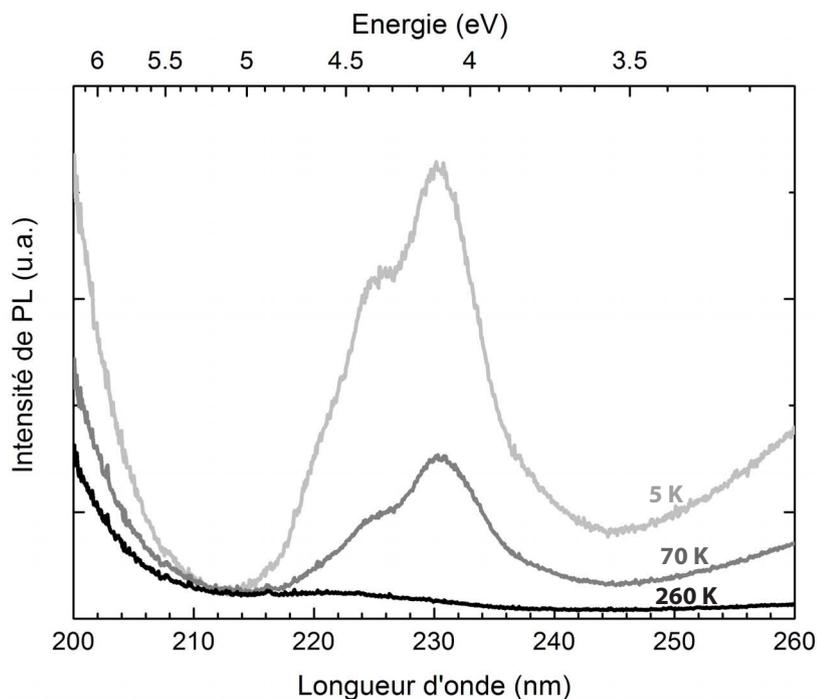


FIG. 4.32 – Spectres de PL d'un dépôt de nanotubes de BN multifeuillets du LMI à  $T=5$  K, 70 K et 260 K -  $\lambda_{exc}=193$  nm.

### 4.3 – Discussion générale

Cet échantillon de nanotubes n'étant pas complètement caractérisé structuralement, il semble important d'analyser précisément la structure cristalline des tubes (HRMET) et leur composition chimique (EELS) pour pouvoir interpréter leurs propriétés de luminescence.

#### 4.3.3 Le couplage électron-phonon dans les nanotubes de BN

Un dernier aspect sur les propriétés de luminescence des nanotubes de BN à discuter en parallèle du hBN est le couplage électron-phonon. Dans le hBN, il semble exister un couplage de type Fröhlich entre les niveaux électroniques des défauts ou des impuretés dans le gap et le mode LO du volume à 197 meV. Ceci est remarquable sur les spectres de luminescence par des répliques de phonons marquées autour de 300 nm. Dans le cas des nanotubes, comme nous l'avons déjà mentionné dans la section 4.2.2.1, on s'attend à observer le même type de couplage électron-phonon que dans hBN. Cependant, nous n'observons pas de répliques de phonons sur les spectres de CL et de PL excités à 193 nm. Très récemment, nous avons enregistré les spectres de PL excités à 248 nm des nanotubes de BN multifeuillets fournis par D. Golberg et ceux synthétisés au LMI à Lyon (Fig. 4.33) : les bandes de défauts/impuretés de ces deux échantillons montrent également des bandes larges entre 260 nm et 400 nm sans répliques de phonons.

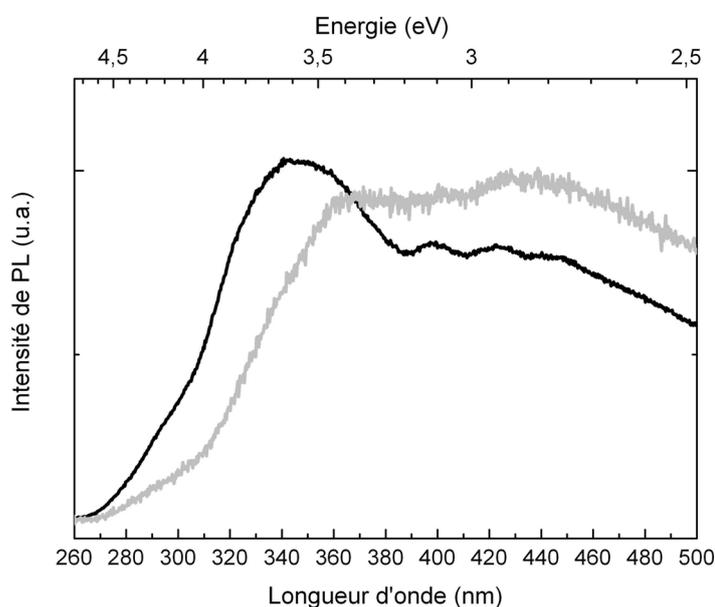


FIG. 4.33 – Spectres de PL excités à 248 nm des nanotubes de BN multifeuillets fournis par D. Golberg (noir) et fournis par le LMI à Lyon (gris) -  $T = 5$  K.

Les modes LO des nanotubes multifeuillets étant difficiles à déterminer théoriquement du fait de l'incommensurabilité de la structure, nous ne pouvons pas faire d'analyse précise de ce phénomène. Nous proposons que la bande large non structurée observée dans les nanotubes entre 260 nm et 400 nm soit due au même type de couplage électron-phonon que dans hBN mais avec des modes de vibration LO présentant une distribution en éner-

gie.<sup>6</sup>

On peut rappeler que des répliques de phonons marquées ont été observées dans deux études de luminescence sur des nanotubes de BN multifeuillets. La première de Wu *et al.* [9] montre des spectres de PL excités à 244 nm d'un dépôt de nanotubes de BN multifeuillets synthétisés par la méthode de substitution et de nanotubes multifeuillets  $B_xC_yN_z$  (Fig. 4.34). Dans les deux cas, les auteurs observent exactement la même structure que dans le hBN. Ces résultats paraissent surprenants car ils observent les mêmes spectres pour les nanotubes de BN et les nanotubes  $B_xC_yN_z$ . Il paraît en effet étonnant qu'ils soient le siège d'un couplage électron-phonon identique sur les mêmes niveaux profonds et avec le même mode de vibration bien défini. Ces mesures étant macroscopiques, il est possible qu'une partie de la lumière collectée soit en fait celle de fragments de hBN présents dans les échantillons.

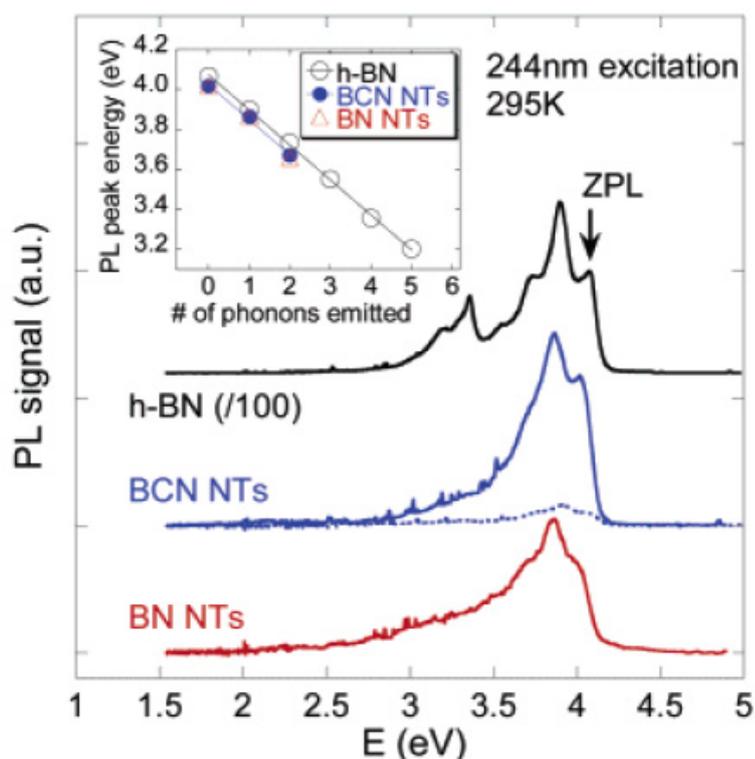


FIG. 4.34 – Spectres de PL du hBN, de nanotubes de BN multifeuillets et de nanotubes de  $B_xC_yN_z$  multifeuillets [9].

La deuxième étude montrant des répliques de phonons marquées sur les spectres de luminescence de nanotubes de BN multifeuillets est une étude isotopique sur les échantillons de D. Golberg [193]. Les auteurs observent des répliques de phonons sur les spectres de CL de l'échantillon de nanotubes de  $^{10}\text{BN}$  et pas sur ceux de l'échantillon de nanotubes de BN naturels, identiques à ceux étudiés au cours de cette thèse (Fig. 4.35). L'interprétation proposée est que les structures de ce type sont beaucoup plus fines pour des

<sup>6</sup>Le mode LO impliqué dans hBN est bien défini (199.7 meV).

## 4.4 – Conclusion

isotopes purs vu que les vibrations sont mieux définies que dans un échantillon à base d'un mélange de  $^{10}\text{B}$  et  $^{11}\text{B}$ . Cette hypothèse est incohérente avec les derniers résultats qu'ils présentent montrant des spectres de CL de nanotubes de  $^{11}\text{BN}$  sans répliques de phonons. Ces mesures étant macroscopiques, il est également possible que la luminescence de fragments de hBN présents dans l'échantillon de  $^{10}\text{BN}$  soit à l'origine de la structure observée.

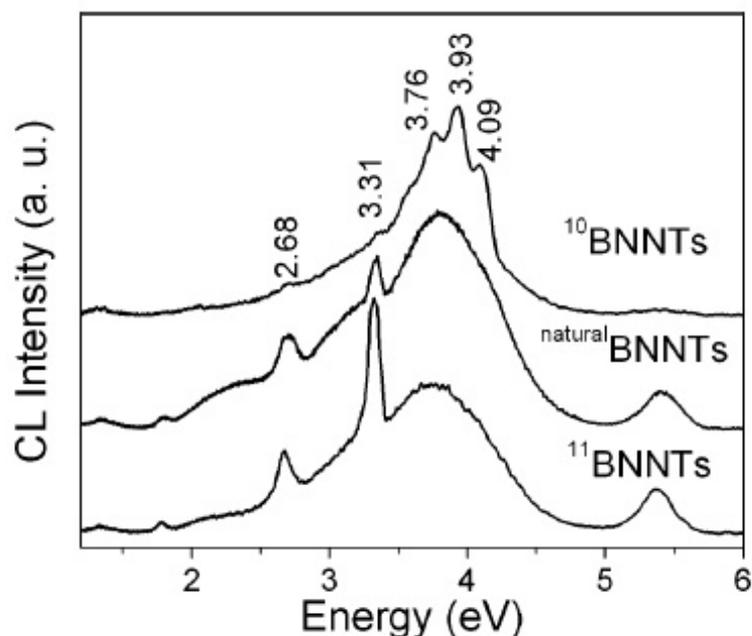


FIG. 4.35 – Spectres de CL des différents échantillons isotopiques de nanotubes de BN [193].

## 4.4 Conclusion

A partir de trois échantillons de nanotubes de BN différents et de mesures de CL et de PL, nous avons pour la première fois pu mettre en évidence la forte luminescence UV de ces structures. Les mesures de PLE ont montré que la structure excitonique des nanotubes de BN multifeuillets est tout à fait comparable à celle de hBN et que leurs propriétés de luminescence sont similaires à celles du hBN déformé. Les émissions excitoniques observées autour de 230 nm ont des intensités et des largeurs spectrales dépendantes de la qualité cristalline des tubes (quantité et nature des défauts structuraux).

Des mesures complémentaires sont nécessaires notamment pour comprendre les processus de relaxation entre les niveaux excitoniques comme de la spectroscopie de luminescence résolue en temps. Des mesures de photoconductivité plus précises seront également réalisées prochainement pour déterminer la valeur de la bande interdite de ces tubes.



# Chapitre 5

## Etude des propriétés optiques des nanotubes de BN monofeuillet

Le hBN et les nanotubes de BN multifeuillets ayant montré une forte émission UV dominée par des effets excitoniques, il est particulièrement intéressant d'étudier les matériaux dérivés de structure unidimensionnelle, les nanotubes de BN monofeuillet. Historiquement, l'objectif principal de cette thèse était de mettre en évidence l'effet de confinement quantique dans ces nano-objets à partir de spectres d'absorption et d'émission. Les difficultés expérimentales rencontrées pour obtenir ce type de spectres sur les nanotubes de BN monofeuillet n'ont pas permis d'atteindre encore cet objectif. Dans ce chapitre, nous présenterons les premiers résultats expérimentaux obtenus en cathodoluminescence et en photoluminescence sur des ensembles de nanotubes monofeuillet.

### 5.1 Les échantillons de nanotubes de BN monofeuillet

#### 5.1.1 Synthèse : la vaporisation laser

Dès 2001, un réacteur de vaporisation laser a été développé à l'Onera dans le but de produire des nanotubes de BN monofeuillet [43, 54, 77]. Ce système est encore aujourd'hui le seul à pouvoir synthétiser ce type de nanotubes en tant que produits majoritaires. Un schéma et une photographie de ce réacteur sont présentés sur la Fig. 5.1 : une cible de hBN est vaporisée à environ 2700 K par un laser CO<sub>2</sub> continu (puissance variable entre 100 et 1500 W) sous une atmosphère dynamique de N<sub>2</sub>. Les produits formés sont récoltés sur un filtre en haut du réacteur.

Les analyses MET de ces échantillons, réalisées au cours des thèses de Raul Arenal [77] et Aude Maguer [128] montrent que les produits bruts sont constitués à environ 80% de nanotubes de BN monofeuillet et environ 20% de nanotubes de BN bifeuillets. On peut effectivement remarquer, sur les images HRMET que nous avons enregistrées sur les derniers échantillons de nanotubes synthétisés par Lionel Bresson (Fig. 5.2), la présence de nanotubes de BN monofeuillet arrangés en faisceaux (constitués de 2 à 10 tubes) et des tubes bifeuillets. Les nanotubes monofeuillet ont des diamètres compris entre 1 et 3 nm et des longueurs inférieures à 1  $\mu$ m.

D'autres nanostructures sont systématiquement observées dans les échantillons bruts comme des coques de BN vides ou remplies de bore pur (Fig. 5.3), des fragments de hBN

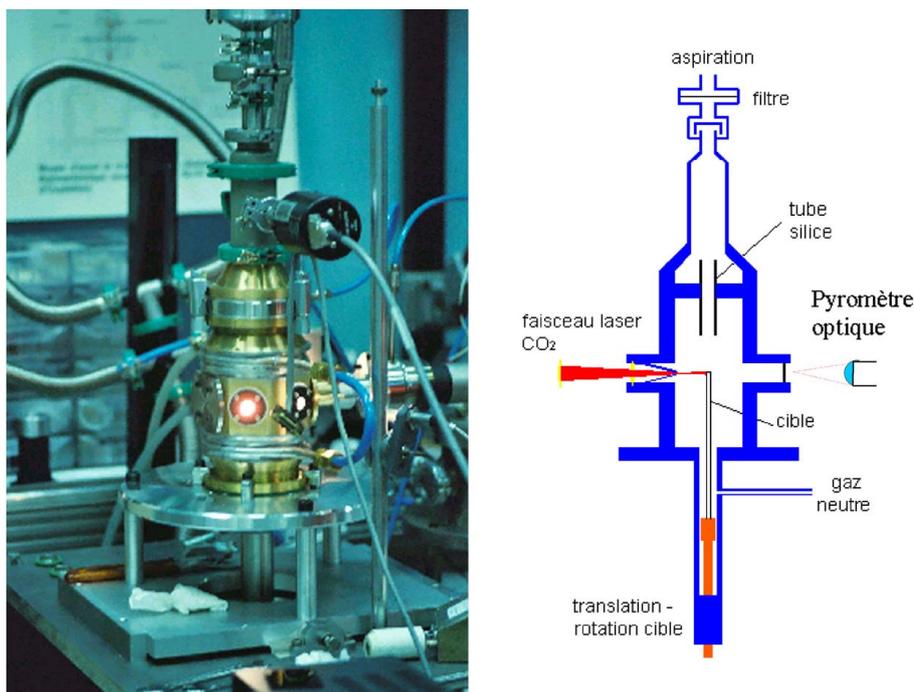


FIG. 5.1 – Photographie et schéma du réacteur de synthèse de nanotubes de BN monofeuillet de l’Onera.

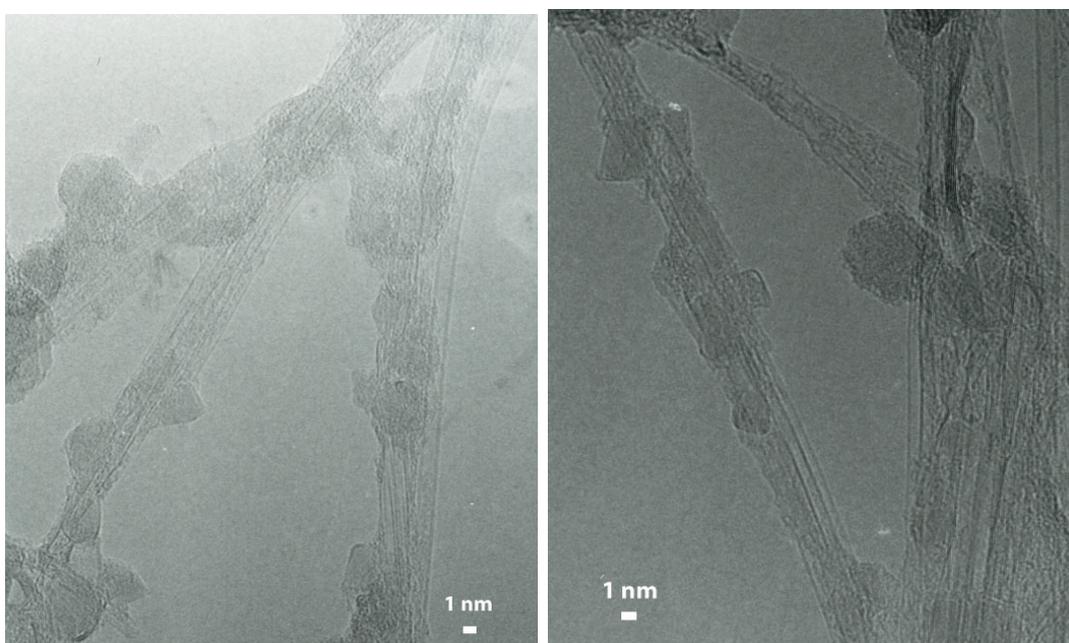


FIG. 5.2 – Images HRMET d’un échantillon de nanotubes de BN monofeuillet.

issus de la cible et de l’acide borique. Les analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées au cours de la thèse de Raul Arenal ont révélé que la quantité d’acide borique est d’environ 30 à 50 % en masse de la poudre brute [77].

Les échantillons analysés au cours de cette thèse sont des nanotubes synthétisés par

## 5.1 – Les échantillons de nanotubes de BN monofeuillet

---

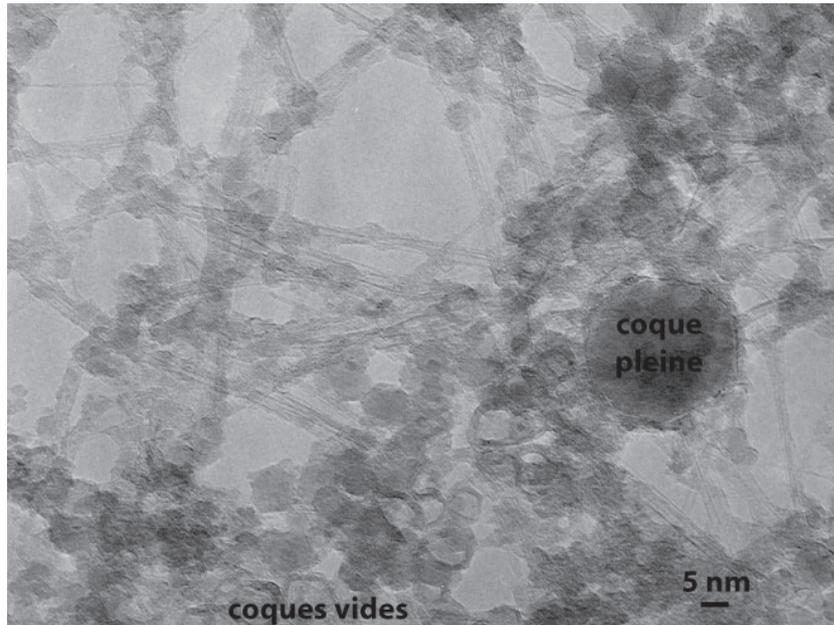


FIG. 5.3 – Image HRMET d'un échantillon de nanotubes de BN monofeuillet montrant des coques de BN vides ou pleines.

Jean-Lou Cochon, Raul Arenal [77], Lionel Bresson et Aude Maguer [128].

### 5.1.2 Purification

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, pour étudier les propriétés optiques de nano-objets, il est important de pouvoir à la fois faire des mesures macroscopiques et également des mesures sur objet unique. Dans le cas des nanotubes de BN monofeuillet, les sous-produits étant également à base de BN, une méthode de purification a été développée par Aude Maguer au cours de sa thèse [128, 127]. Cette méthode a permis de :

- Supprimer les fragments de hBN par la centrifugation de l'échantillon à 15000 G ou 25000 G.
- Supprimer les coques de BN isolées ou en amas par la même centrifugation.
- Supprimer l'acide borique par un lavage à l'eau chaude après centrifugation.

Les étapes de la purification sont schématisées sur la Fig. 5.4.

Les inconvénients de ce procédé pour l'étude des propriétés optiques de ces nanotubes sont :

- L'apparition d'une gaine de BN amorphe autour des tubes purifiés (Fig. 5.5). Ceci est particulièrement gênant car l'épaisseur de cette gaine est de l'ordre ou même plus large que le diamètre des tubes. Tous les échantillons de nanotubes de BN étudiés optiquement sont donc des échantillons bruts, non purifiés.
- L'impossibilité de supprimer en totalité les autres structures de BN de taille et masse comparables à celles des nanotubes monofeuillet, comme les coques de BN.

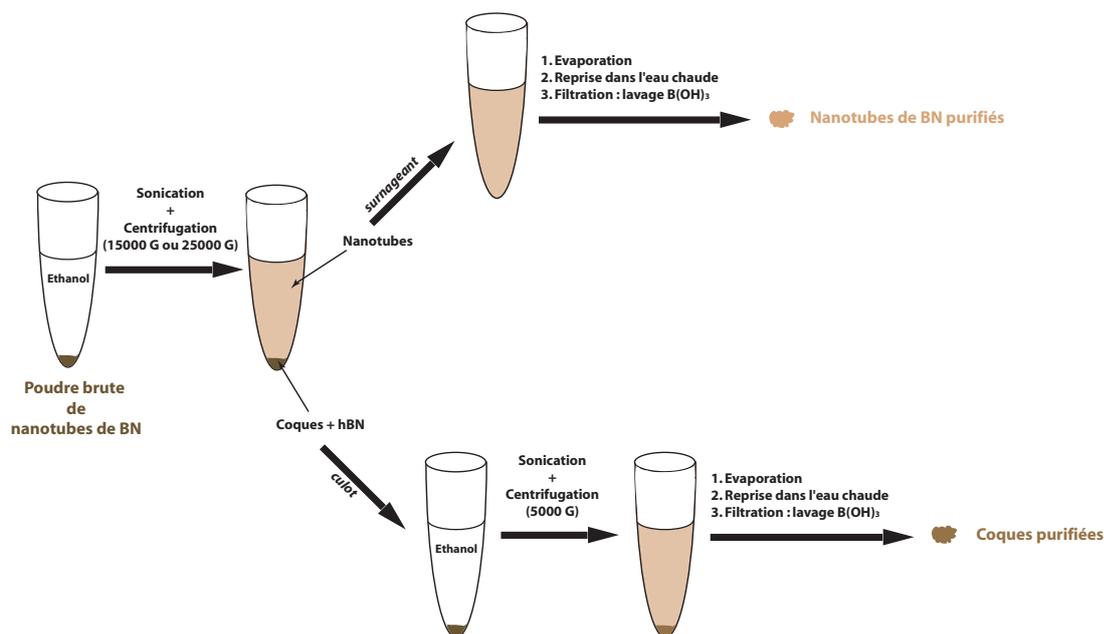


FIG. 5.4 – Schéma global du procédé de purification développé au cours de la thèse de Aude Maguer [128].

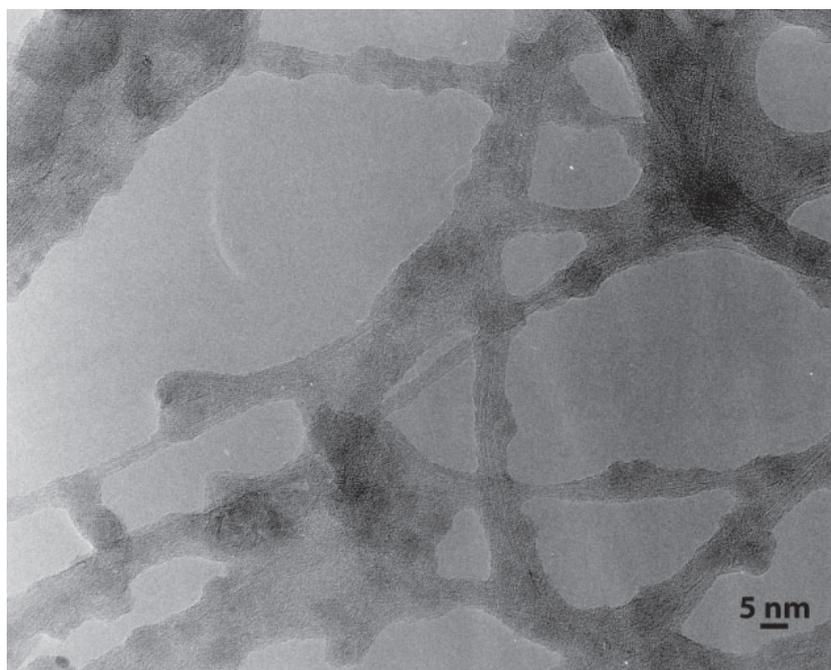


FIG. 5.5 – Image MET d'un échantillon après purification : les nanotubes sont gainés par de l'amorphe.

Il faut tout de même remarquer que cette méthode permet non seulement d'extraire une grande quantité de nanotubes monofeuillet mais aussi d'isoler une grande partie des coques. Il est en effet possible d'obtenir un échantillon quasi-exclusivement constitué de coques à partir du culot de la première solution centrifugée (Fig. 5.4) [128]. Nous avons

## 5.2 – Les spectres d’absorption optique

---

donc pu étudier optiquement ces nano-objets, indépendamment des nanotubes mono-feuillet.

### 5.2 Les spectres d’absorption optique

Les premiers spectres d’absorption optique des nanotubes de BN monofeuillet ont été publiés en 2005 par Jean-Sébastien Lauret [185]. De la même manière que pour le hBN et les nanotubes de BN multifeuillets, les spectres que nous avons enregistrés montrent au moins deux bandes d’absorption à environ 280 et 230 nm (Fig. 5.6). Comme nous l’avons déjà précisé dans les Chapitres 3 et 4, ces mesures étant très aléatoires selon la concentration, la durée de dispersion dans le solvant et le type de solvant [128, 200], nous ne pouvons pas extraire de données quantitatives à partir de ces spectres.

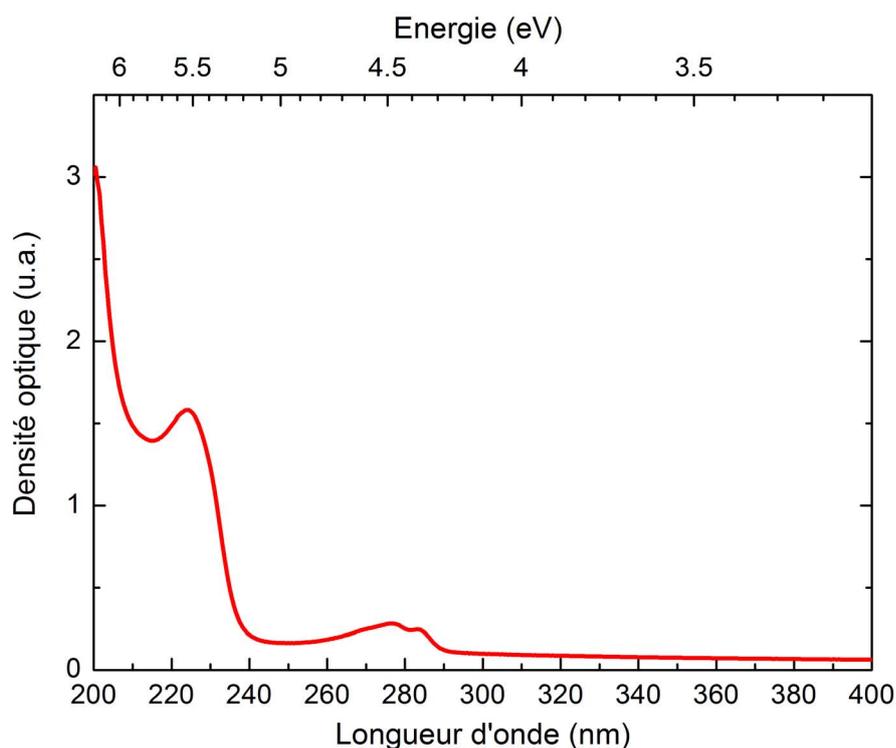


FIG. 5.6 – Spectre d’absorption optique des nanotubes de BN monofeuillet dispersés dans l’éthanol -  $T=300$  K.

Même si ce type de mesures n’est pas adapté pour sonder précisément les propriétés d’absorption des nanotubes de BN monofeuillet, on constate tout de même une grande similitude avec le hBN et les nanotubes de BN multifeuillets. Cette comparaison suggère que les propriétés de luminescence des nanotubes de BN monofeuillet peuvent être similaires.

## 5.3 Les propriétés de luminescence

Les moyens de purification des échantillons bruts de nanotubes de BN monofeuillet n'étant pas encore complètement maîtrisés, nous avons tout d'abord essayé d'observer la luminescence de ces nanotubes en imagerie et spectroscopie de CL.

### 5.3.1 La cathodoluminescence

#### 5.3.1.1 Images de CL

Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 2, le système de CL utilisé au cours de cette thèse nécessite des améliorations techniques au niveau de la sensibilité de la détection et de la résolution spatiale. Ainsi, les seules images de CL que nous avons pu obtenir montrant la luminescence des nanotubes de BN monofeuillet sont des images de zones larges et très concentrées en nanotubes. Comme on peut le voir sur la Fig. 5.7 montrant un carreau d'une grille MET avec un dépôt épais de nanotubes monofeuillet, on détecte un signal faible (contraste en imagerie de CL peu marqué) sur les zones riches en nanotubes. Il n'a pas été possible sur ce type d'images d'enregistrer un spectre de CL des nanotubes car les signaux parasites sont trop intenses lorsque les spectres sont enregistrés à faible grandissement. Ces images sont les premières montrant la luminescence des échantillons de nanotubes de BN monofeuillet.

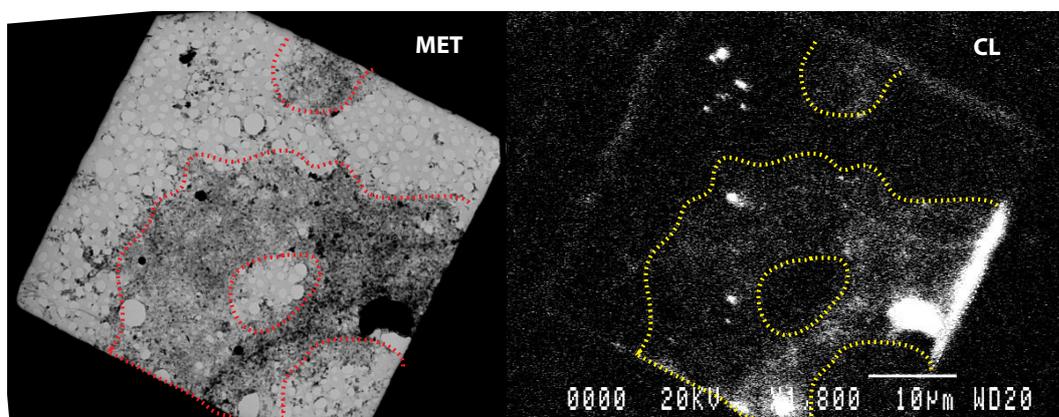


FIG. 5.7 – Image MET d'un carreau d'une grille MET montrant une très grande densité de nanotubes de BN monofeuillet et l'image de CL correspondante. Les objets noirs sur l'image MET et très luminescents sur l'image de CL sont des fragments de hBN.

#### 5.3.1.2 Spectres de CL

Nous avons donc enregistré des images de CL et des spectres de CL sur des zones riches en nanotubes à un grandissement plus grand. Comme on peut le voir sur la Fig. 5.8, la comparaison des images MET et de CL d'un carreau d'une grille MET avec une zone riche en nanotubes montre un léger contraste de luminescence (Fig. 5.8(b)). Lorsque nous avons enregistré l'image de CL à plus fort grandissement sur la zone suspendue dans le vide (Fig. 5.8(c)), nous n'avons observé aucun contraste de CL. Malgré cette absence de contraste, nous avons tout de même enregistré un spectre sur cette zone suspendue,

### 5.3 – Les propriétés de luminescence

---

repérée à l'aide de l'image en courant transmis<sup>1</sup> (Fig. 5.8(d)). Les spectres de CL des nanotubes suspendus (zone analysée notée z1 sur la Fig. 5.8(d)) et de la membrane de carbone sans nanotubes (zone analysée notée z2 sur la Fig. 5.8(d)) sont présentés sur la Fig. 5.8(e). On constate que le spectre de la zone riche en nanotubes est totalement identique à celui de la peau de carbone et qu'il est composé de deux bandes autour de 240 nm et 320 nm. Il faut noter que les spectres enregistrés sur des nanotubes de BN monofeuillet sont plus bruités que ceux du hBN (Chapitre 3) et des nanotubes de BN multifeuillets (Chapitre 4), le signal étant beaucoup plus faible.

Cette comparaison montre qu'il existe un signal résiduel plus intense que la luminescence des nanotubes de BN monofeuillet, nous empêchant de détecter le signal émis par les tubes. Ce signal a déjà été mentionné dans le Chapitre 2, il est identique quel que soit le matériau sondé faiblement luminescent. Ce type de spectres a été observé de nombreuses fois sur les échantillons de nanotubes de BN monofeuillet.

Nous avons également enregistré des signaux sur plusieurs zones riches en nanotubes avec le système de CL du LSP à Grenoble (Fig. 5.9). Les spectres, enregistrés à différents courants, sont similaires quelle que soit la zone de nanotubes et ils montrent également deux bandes de luminescence : une bande large autour de 240 nm à faible courant qui semble s'affiner à fort courant (maxima à 230 et 236 nm), et une bande entre 280 et 360 nm qui n'est pas modifiée avec le courant. Il est très difficile d'interpréter ces spectres puisqu'on ne sait pas si ces signaux proviennent réellement des tubes ou si ce sont des signaux parasites.<sup>2</sup>

#### 5.3.1.3 Augmentation du courant de CL

Lors des premières expériences de CL sur les nanotubes de BN monofeuillet, nous avons fortement augmenté le courant du faisceau d'électrons pour essayer de détecter un signal. Les zones sondées sont des ensembles de nanotubes de BN monofeuillet suspendus sur des trous de la peau de carbone (Fig. 5.10(a)). Nous n'avons pas pu enregistrer d'images de CL montrant leur luminescence mais nous avons enregistré leurs spectres de CL. Comme précédemment, le spectre de luminescence de cette zone est constitué de 2 bandes à environ 244 et 323 nm dont les intensités augmentent avec le courant (Fig. 5.11). Après la mesure à fort courant (90 nA) montrant des signaux intenses, nous avons re-enregistré le spectre à 15 nA : l'intensité de la bande à 323 nm a augmenté par rapport à la mesure précédente alors que celle à 244 nm a diminué.

Pour vérifier la structure de la zone sondée après l'application de ce fort courant, nous avons enregistré des images MET après cette mesure. Comme on peut le voir sur la Fig. 5.10(b), la zone analysée s'est contaminée<sup>3</sup> et certains tubes se sont soit cassés, soit abîmés (comparaison des Fig. 5.10(c) et (d)). Ces observations montrent que le fort courant a créé

---

<sup>1</sup>Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 2, les images en électrons secondaires dans ce MEB ne permettent pas de repérer les zones identifiées en MET. Pour repérer une zone de nanotubes monofeuillet, seules les images en courant transmis montrent un contraste.

<sup>2</sup>Il n'a pas été possible d'observer en imagerie de CL la luminescence des zones de nanotubes monofeuillet analysées.

<sup>3</sup>Les phénomènes de contamination dans les microscopes électroniques sont dus au craquage des hydrocarbures présents en faible quantité dans la chambre sous vide. Ce type de contamination est favorisé à basse température et est identifiable par un dépôt amorphe sur l'échantillon.

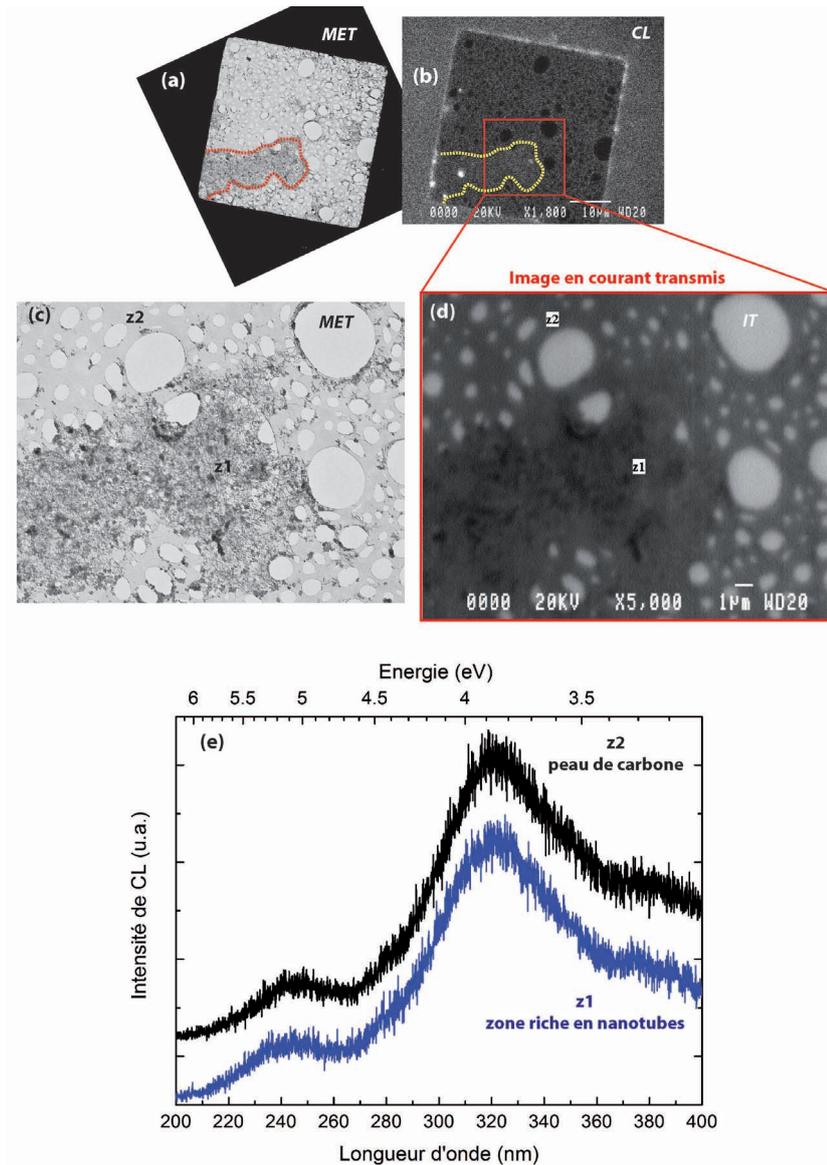


FIG. 5.8 – Images MET (a) et CL (b) d’un carreau d’une grille MET riche en nanotubes. Images agrandies MET (c) et en courant transmis (d) d’une zone où les nanotubes sont suspendus. (e) Spectres de CL des zones z1 de nanotubes et z2 de la peau de carbone -  $T=100$  K,  $I=0.6$  nA, grandissement  $\times 40000$ .

des défauts dans les nanotubes, ce qui peut expliquer le changement dans leurs émissions lumineuses.

Si on considère, par analogie avec le hBN et les nanotubes de BN multifeuillet, que la bande à 244 nm est due aux recombinaisons excitoniques et que la bande à 323 nm est la bande d’impuretés/défauts, on comprend bien que cette dernière soit plus intense une fois qu’on a appliqué un fort courant, *i.e.* créé des défauts dans la structure des tubes. La diminution de l’intensité de la bande “excitonique” peut être due à l’amorphe déposé autour des tubes lors de la contamination. Cet amorphe étant formé à partir de composés carbonés (contamination par craquage d’hydrocarbures), il peut exister un transfert de charge

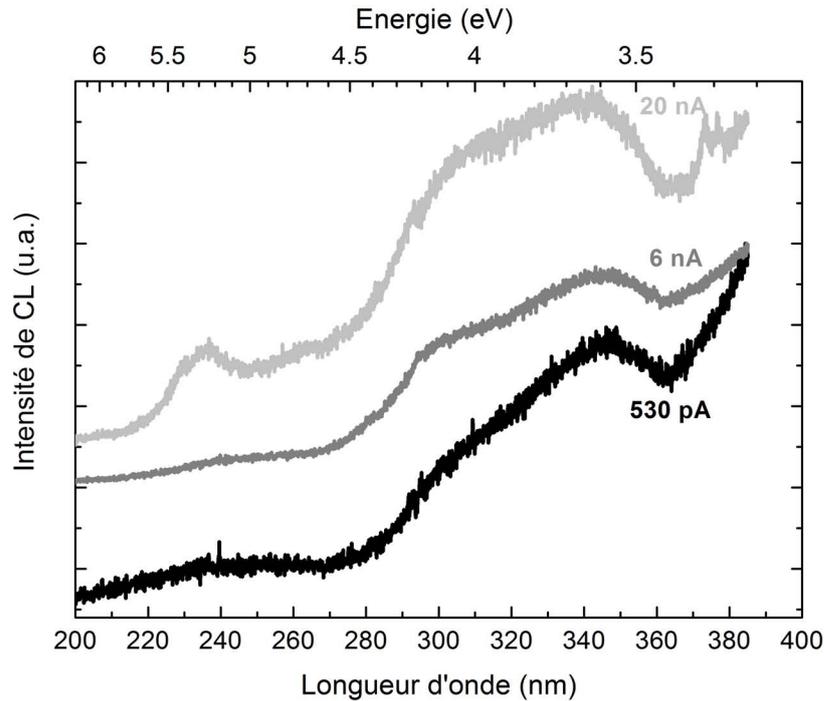


FIG. 5.9 – Spectres de trois zones de nanotubes de BN monofeuillet riches en nanotubes enregistrés sur le système de CL du LSP à Grenoble à 530 pA, 6 nA et 20 nA.

entre les nanotubes et celui-ci, diminuant l'intensité lumineuse émise.<sup>4</sup> Il est également possible que les défauts créés après application du fort courant du faisceau d'électrons aient dégradé la structure cristalline des nanotubes de telle manière que l'intensité de la luminescence en soit diminuée.

Ces mesures sur les nanotubes de BN monofeuillet ne peuvent pas encore être interprétées de manière quantitative car il reste des incertitudes sur l'origine du signal mesuré. Il est tout de même remarquable que, quel que soit l'échantillon de nanotubes de BN monofeuillet analysé et le montage de CL utilisé pour la mesure, les spectres de CL soient très similaires. De nouvelles mesures seront réalisées avec le nouveau MEB équipé d'un canon à émission de champ et d'un système de comptage de photons en détection.

#### 5.3.1.4 Luminescence des coques de BN

Les spectres de CL des nanotubes de BN monofeuillet étant enregistrés sur des zones larges contenant également des coques de BN, nous avons aussi enregistré les spectres d'un échantillon constitué exclusivement de coques. La Fig. 5.12 montre l'image MET d'un ensemble de coques et le spectre de CL associé. En comparant ce spectre avec celui d'un ensemble de nanotubes, on observe des différences spectrales, notamment entre 350 et 600 nm. Alors que le spectre de la zone de nanotubes montre un faible signal en-dessous

<sup>4</sup>Ce type de transfert de charge avec du carbone amorphe a été observé pour les nanotubes de BN multifeuillet.

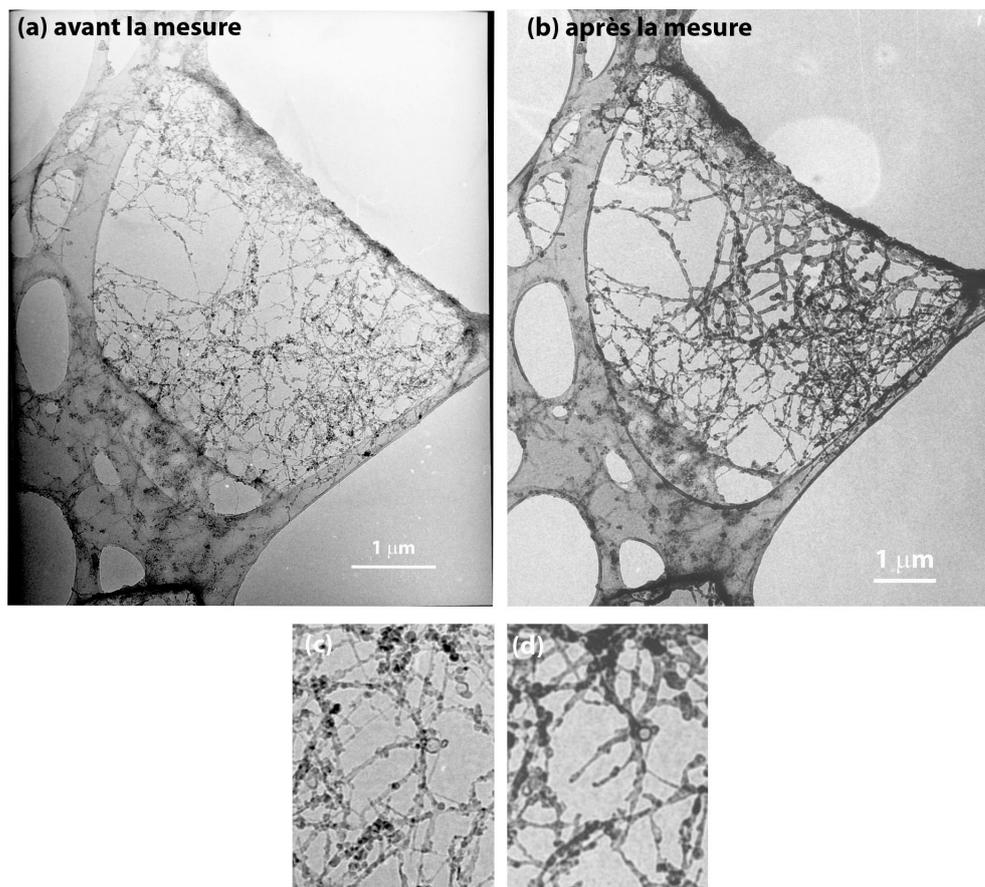


FIG. 5.10 – Images MET de nanotubes de BN suspendus observés (a) avant et (b) après la mesure de CL. Agrandissement d'une zone montrant des tubes qui se sont abîmés ou cassés lors de la mesure ((c) avant et (d) après).

de 400 nm, on observe une émission jusqu'à 600 nm pour les coques.

Lorsque le système de CL permettra d'enregistrer l'émission de quelques nanotubes de BN, on pourra donc identifier les signaux provenant des coques par l'observation des émissions entre 350 et 600 nm.

### 5.3.2 La photoluminescence

Des spectres de PL excités à 193 nm ont été enregistrés sur des dépôts de nanotubes de BN monofeuillet. L'échantillon analysé est celui dont les images MET sont présentées sur la Fig. 5.2. Pour supprimer les fragments de hBN, la poudre brute a été centrifugée à 25000 G dans l'éthanol avant le dépôt.

Sur la Fig. 5.13 sont présentés les spectres de PL de cet échantillon à 5 K et 300 K. On observe deux bandes de luminescence larges, très similaires à ce qui est observé en CL. La bande UV autour de 230 nm est plus large à température ambiante. La bande de défauts/impuretés est observée autour de 290 nm. Ces spectres sont les premiers spectres de PL de nanotubes de BN monofeuillet. Il est difficile à l'heure actuelle de les comparer à ceux mesurés en CL car, comme nous l'avons vu précédemment, les spectres de CL de ces nanotubes restent incertains du fait de signaux parasites. En ce qui concerne les mesures

### 5.3 – Les propriétés de luminescence

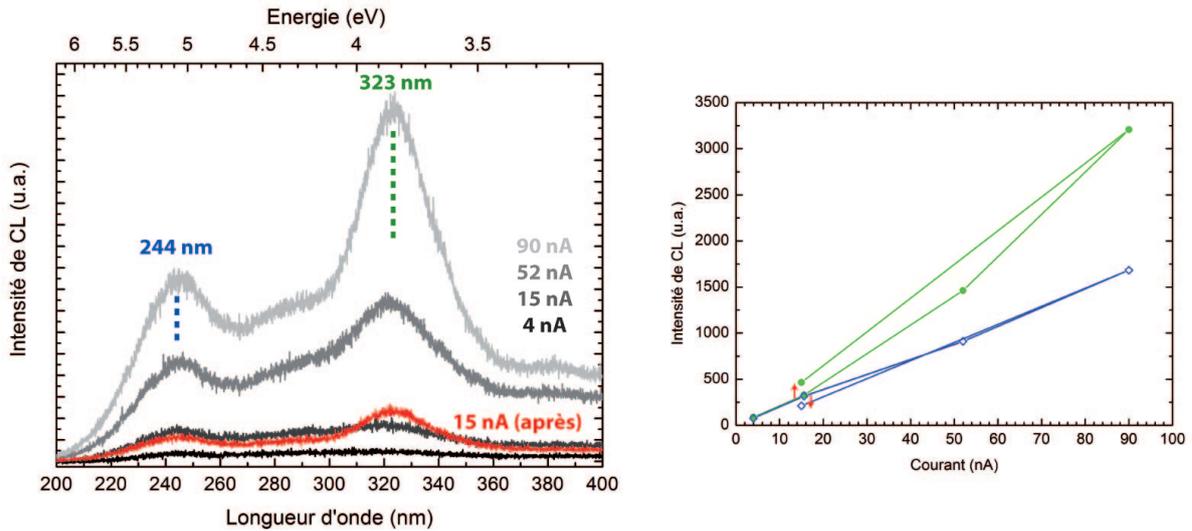


FIG. 5.11 – (gauche) Spectres de CL d'un ensemble de nanotubes de BN monofeuillet à 4 nA, 15 nA, 52 nA, 90 nA puis 50nA - T=100 K. (droite) Intensité des émissions à 244 et 323 nm en fonction du courant.

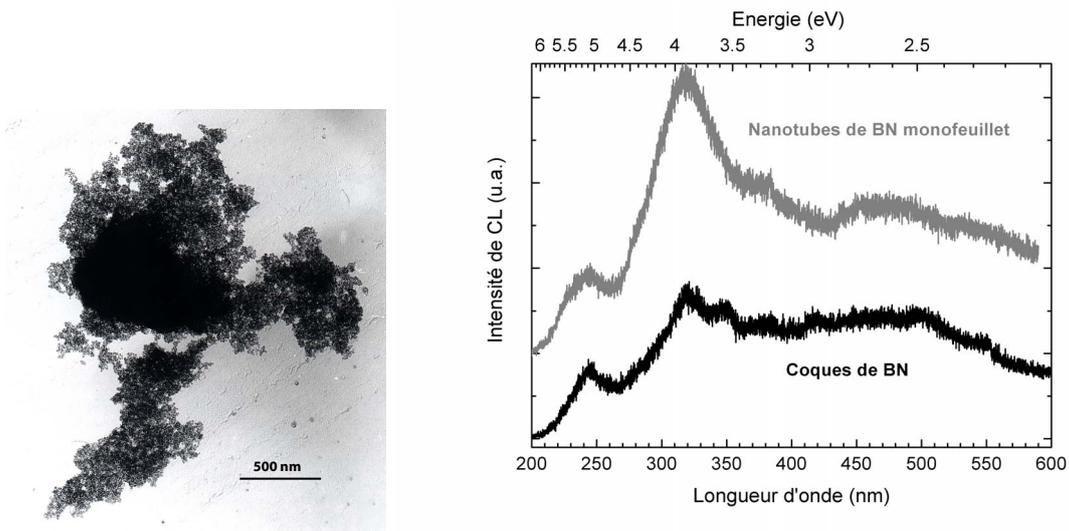


FIG. 5.12 – Image MET d'un ensemble de coques (gauche) et son spectre de CL (noir), T=100 K, I=20 nA. Un spectre de CL d'un ensemble de nanotubes de BN monofeuillet est indiqué pour la comparaison (gris), T=100 K, I=18.6 nA, x10000.

de PL, le signal détecté est bien celui des nanotubes de BN (dépôt). L'échantillon n'étant pas purifié, le signal provient des nanotubes de BN monofeuillet et des quelques fragments de hBN résiduels.<sup>5</sup> Il est donc encore difficile d'interpréter quantitativement ces spectres.

A l'heure actuelle, les calculs théoriques ne permettent pas d'évaluer le gap de nanotubes monofeuillet de diamètres compris entre 1 et 3 nm [4, 5].<sup>6</sup> Cependant, on s'attend à des effets excitoniques plus forts que dans hBN du fait de la dimensionnalité réduite des

<sup>5</sup>L'échantillon a été centrifugé à 25000 G donc il est débarrassé de la plupart des fragments de hBN.

<sup>6</sup>Ces calculs sont réalisables pour des nanotubes de diamètres inférieurs à environ 1 nm.

nanotubes de BN monofeuillet et probablement différents, la structure des nanotubes monofeuillet étant constituée d'un seul feuillet. Les effets de dimensionnalité sont bien connus dans les semiconducteurs [135] : la dimensionnalité réduite élargit le gap par rapport au matériau massif mais, en parallèle, le confinement quantique induit par la structure de faible dimensionnalité augmente considérablement les énergies de liaison des excitons. Il existe un confinement quantique lorsque l'extension spatiale de l'exciton est supérieure à la taille de la nanostructure. Dans les cas des nanotubes de BN, les calculs montrent que les excitons sont fortement localisés et que leur extension spatiale est inférieure au diamètre des tubes. Il est donc difficile de savoir si un tel confinement existe dans les nanotubes de BN et, s'il existe, quel effet va l'emporter. Les travaux théoriques calculant la structure de bandes en considérant les effets excitoniques [5] évaluent la bande interdite à environ 8 eV et l'énergie de liaison des excitons de 2 eV. Les spectres d'absorption calculés montrent donc un signal autour de 6 eV, énergie proche des transitions dans hBN. On ne peut donc pas encore prévoir avec certitude les propriétés de luminescence des nanotubes de BN monofeuillet par rapport à celles de hBN.

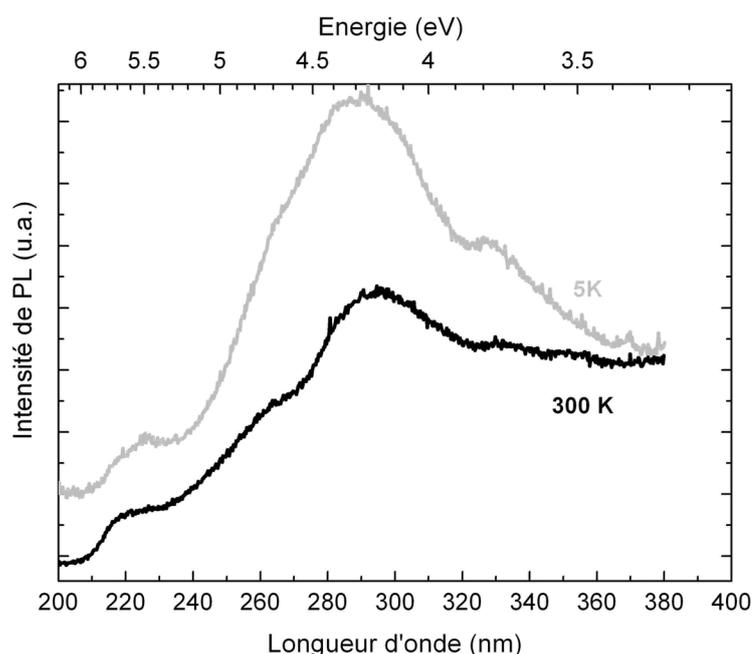


FIG. 5.13 – Spectres de PL d'un dépôt de nanotubes de BN monofeuillet à  $T=300$  K et  $T=5$  K,  $\lambda_{exc}=193$  nm.

Des mesures de PL à l'aide du système de microPL (Annexe 2) seront réalisées prochainement avec une détection plus sensible et un système permettant de visualiser la zone sondée.

### 5.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre sont encore préliminaires mais, pour la première fois, nous avons observé la luminescence d'ensemble de nanotubes de BN monofeuillet (images de CL). Alors que les spectres de CL de ces tubes sont encore incertains, nous avons enregistré des spectres de PL de dépôts macroscopiques de nanotubes de BN monofeuillet. Ces spectres sont comparables à ceux de hBN et des nanotubes de BN multifeuillets : ils sont constitués de deux bandes à environ 230 et 290 nm. La mise en évidence et la compréhension des propriétés optiques de ces nanotubes reste l'objectif principal d'études ultérieures. Les nouveaux systèmes d'excitation et de détection en CL et PL permettront sûrement de l'atteindre très prochainement. Il serait par ailleurs intéressant de corrélérer ces analyses optiques avec des mesures de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons dans la région des pertes proches, comme celles réalisées au cours de la thèse de Raul Arenal [77, 184].



# Conclusion

Dans ce mémoire de thèse, nous avons présenté les mesures expérimentales réalisées pour sonder et comprendre les propriétés optiques du hBN et des nanotubes de BN, multifeuillets et monofeuillet. Les dispositifs expérimentaux de spectroscopie de luminescence spécialement développés pour cette étude ont été la source d'observations inédites pour la connaissance de ces semiconducteurs à grand gap.

L'objectif de cette thèse était d'étudier en premier lieu les propriétés d'absorption et de luminescence des nanotubes de BN monofeuillet synthétisés à l'Onera. Rapidement, leur taille nanométrique et l'inhomogénéité des échantillons se sont avérés être des facteurs limitants pour cette étude. Les travaux théoriques réalisés en 2006 [1, 4, 5] ayant montré la similitude concernant la structure électronique et les effets excitoniques entre le matériau cristallin, hBN, et ces nanotubes, nous nous sommes donc d'abord concentrés sur l'étude des propriétés optiques du matériau massif.

Alors qu'au début de cette thèse il existait très peu d'études, à la fois théoriques et expérimentales, sur les propriétés optiques de hBN, nous avons, au cours de ces trois années de thèse, contribué à la meilleure connaissance de ces phénomènes. Même si nous n'avons pas pu travailler sur des échantillons monocristallins, les mesures spectroscopiques réalisées sur des poudres constituées de microcristaux de hBN ont apporté de nouveaux éléments pour comprendre notamment leurs effets excitoniques.

A partir de la corrélation entre les caractéristiques structurales de microcristaux de hBN individuels et leurs spectres et images de CL, nous avons pour la première fois mis en évidence l'existence d'excitons liés à des défauts structuraux, de type joints de grains et dislocations, émettant à environ 220 nm (5.63 eV) et 227 nm (5.46 eV). Ces mêmes mesures ont aussi confirmé la présence d'excitons libres émettant à 215 nm (5.77 eV), observés pour la première fois en 2004 [7] et interprétés sur une base théorique en 2006 [1]. Suite à ces mesures, des spectres de PL, enregistrés à différentes températures sur le montage spécialement conçu pour exciter la PL des semiconducteurs à grand gap, ont apporté de nouvelles preuves confortant ces interprétations. D'autres mesures complémentaires comme la CL résolue en temps ont également été amorcées et promettent de fournir des résultats importants pour la détermination précise de la structure excitonique de hBN et pour la compréhension des processus de relaxation entre ces niveaux.

Parallèlement, les spectres de PL excités à différentes énergies et les spectres de CL ont montré la présence d'une bande de luminescence à plus basse énergie ( $\sim 4$  eV) constituée d'une structure fine à 300.9 nm (4.12 eV), 299.2 nm (4.14 eV) et 298.1 nm (4.16 eV). Pour la première fois, nous avons observé la saturation de cette bande sous forte densité d'excitation en CL, permettant de l'attribuer avec confiance à des transitions sur des niveaux

profonds dans le gap, dus à des défauts ou des impuretés. Une analyse plus approfondie de cette structure fine, correspondant à des répliques de phonons, a été réalisée à partir de nos mesures de PL, CL et des spectres de PLE enregistrés par L. Museur et A. Kanaev [220]. Nous proposons que le couplage électron-phonon à l'origine de ces répliques est de type Fröhlich, c'est-à-dire avec un mode de phonon LO du hBN, d'énergie autour de 200 meV. A partir de cette analyse, de nouvelles interrogations se sont présentées comme d'éventuels couplages avec d'autres modes de phonons, et notamment des modes locaux, ou comme l'existence de plusieurs niveaux électroniques dans le gap impliqués dans ce couplage.

Tout au long de cette thèse, les moyens expérimentaux ont été adaptés et améliorés afin de pouvoir exciter et détecter la luminescence de semiconducteurs à grand gap de taille nanométrique. Ainsi, nous avons pour la première fois observé en CL l'émission UV de nanotubes de BN multifeuillets individuels de structure cristalline bien déterminée. Par analogie avec le matériau massif, hBN, nous avons interprété les deux bandes de luminescence observées : la bande observée autour de 230 nm (5.39 eV) est attribuée à des transitions excitoniques et celle autour de 320 nm (3.8 eV) à des transitions sur des niveaux profonds dans le gap.

L'analyse des spectres et images de CL de nanotubes isolés de diamètres compris entre 30 et 110 nm a révélé que les propriétés de luminescence de ces tubes sont identiques indépendamment de leur géométrie : les mesures sur des ensembles de tubes apportent ainsi des informations sur leurs propriétés intrinsèques, de manière complémentaire aux mesures sur tube unique. Afin de déterminer la nature des émissions UV, nous avons donc enregistré des spectres de PL et de PLE sur des dépôts macroscopiques exclusivement constitués de nanotubes. Les spectres de PL à différentes températures ont montré que la bande excitonique est constituée d'au moins deux émissions à environ 224 nm (5.53 eV) et 232 nm (5.34 eV) dont les caractéristiques spectrales sont plutôt celles d'excitons liés que d'excitons libres. Les spectres de PLE enregistrés à ces longueurs d'onde ont confirmé ces propositions et ont également montré l'existence de niveaux d'excitons libres à la même énergie que dans hBN, à 213 nm (5.82 eV). Les recombinaisons excitoniques semblent donc similaires à celles du hBN déformé [176] : les émissions sont dominées par des recombinaisons d'excitons liés à des défauts structuraux, les excitons libres n'étant pas radiatifs. Ce dernier phénomène semble être dû au facettage des feuillets internes et à la présence de dislocations tout le long des parois, introduits lors de la croissance [239].

Pour confirmer ces interprétations, nous avons analysé la luminescence d'autres nanotubes de BN multifeuillets synthétisés différemment et de structures cristallines variées. Les nanotubes de BN de type bambou, dont les feuillets sont facettés, montrent des spectres de luminescence très similaires à ceux des nanotubes décrits précédemment. D'autres nanotubes de BN multifeuillets plus classiques et globalement mieux cristallisés montrent également des émissions proches mais de largeurs spectrales plus fines. D'autres analyses sur des tubes beaucoup mieux cristallisés seraient nécessaires pour éventuellement observer l'émission due à la recombinaison des excitons libres.

En ce qui concerne la bande d'impuretés ou de défauts autour de 320 nm (3.8 eV), elle a été observée indépendamment de la taille et de la structure cristalline des tubes. Il n'a pas été possible à l'heure actuelle de déterminer d'éventuels couplages électron-phonon sur cette bande.

---

Nous avons pu finalement observer la photoluminescence d'un échantillon de nanotubes de BN monofeuillet. Les spectres obtenus sont constitués de deux bandes d'émission autour de 230 nm (5.39 eV) et 290 nm (4.27 eV). A l'heure actuelle il est difficile de les interpréter de manière quantitative. Par analogie avec hBN et les nanotubes de BN multifeuillets, nous proposons que ces deux bandes soient respectivement dues à des recombinaisons excitoniques et des transitions sur des niveaux profonds dans le gap. En ce qui concerne les mesures de CL, il n'a pour l'instant pas été possible de corrélérer les images de CL montrant la luminescence d'ensembles de nanotubes de BN monofeuillet avec des spectres de CL, un doute sur la nature des signaux détectés n'étant toujours pas levé dans les conditions expérimentales utilisées. Des mesures de CL effectuées en variant la densité d'excitation ont par ailleurs montré une modification des intensités des deux bandes de luminescence après l'application d'un fort courant. L'analyse MET des zones sondées semble montrer une contamination de l'échantillon et une détérioration de la structure des tubes. Ces observations semblent conforter les interprétations proposées pour les deux bandes d'émission des nanotubes de BN monofeuillet.

Au terme de ce travail, nous pouvons énoncer des perspectives pour cette étude. Tout d'abord, en ce qui concerne la connaissance du matériau massif, des échantillons de hBN monocristallins sont indispensables pour poursuivre et approfondir l'étude des effets excitoniques et du couplage électron-phonon sur les niveaux excitoniques et sur les niveaux dans le gap. Du côté des nanotubes, l'analyse d'échantillons de nanotubes de BN multifeuillets très bien cristallisés et d'échantillons de nanotubes de BN monofeuillet exempts de composés amorphes le long des parois et de coques de BN semble être nécessaire pour avancer dans la connaissance de leurs propriétés optiques.

Au niveau expérimental, de nouvelles mesures de photoconductivité doivent être réalisées sur hBN et les nanotubes afin de déterminer expérimentalement la valeur de leurs bandes interdites. Leurs structures excitoniques pourraient être analysées plus finement à l'aide de mesures de spectroscopie de PL à 2 photons. En parallèle, les processus de relaxation entre les niveaux excitoniques pourraient être sondés à l'aide des mesures de CL résolue en temps. Ces mesures peuvent d'ailleurs apporter de nouveaux éléments permettant de confirmer ou non la présence d'excitons auto-piégés dans ces systèmes. Concernant le hBN, des mesures de photoluminescence en polarisant la lumière pourraient être réalisées sur des monocristaux de taille millimétrique.

Au niveau théorique, les modélisations sur des nanotubes multifeuillets n'étant pas accessibles, il serait intéressant de calculer pour hBN et pour les nanotubes de BN monofeuillet l'énergie de niveaux de défauts structuraux et d'impuretés choisies en y ajoutant les effets excitoniques afin de pouvoir précisément attribuer les émissions d'excitons liés observées.

Dans le futur, les améliorations techniques qui seront apportées aux systèmes de PL et de CL permettront sûrement de détecter la luminescence de nanotubes de BN monofeuillet individuels. Dans ce cas, les propriétés optiques des nanotubes monofeuillet de C dopés au BN [65, 66] pourraient également être étudiées.



# Annexe 1

## Montages de PL à 213, 266 et 210 nm

Au cours des post-doctorats de Jean-Sébastien Lauret (2004-2005) et Mathieu Silly (2005-2006), un montage de PL a été élaboré afin d'exciter les nanotubes de BN et le hBN à 532, 266 et 213 nm. Le schéma du montage est présenté sur la Fig. 5.14.

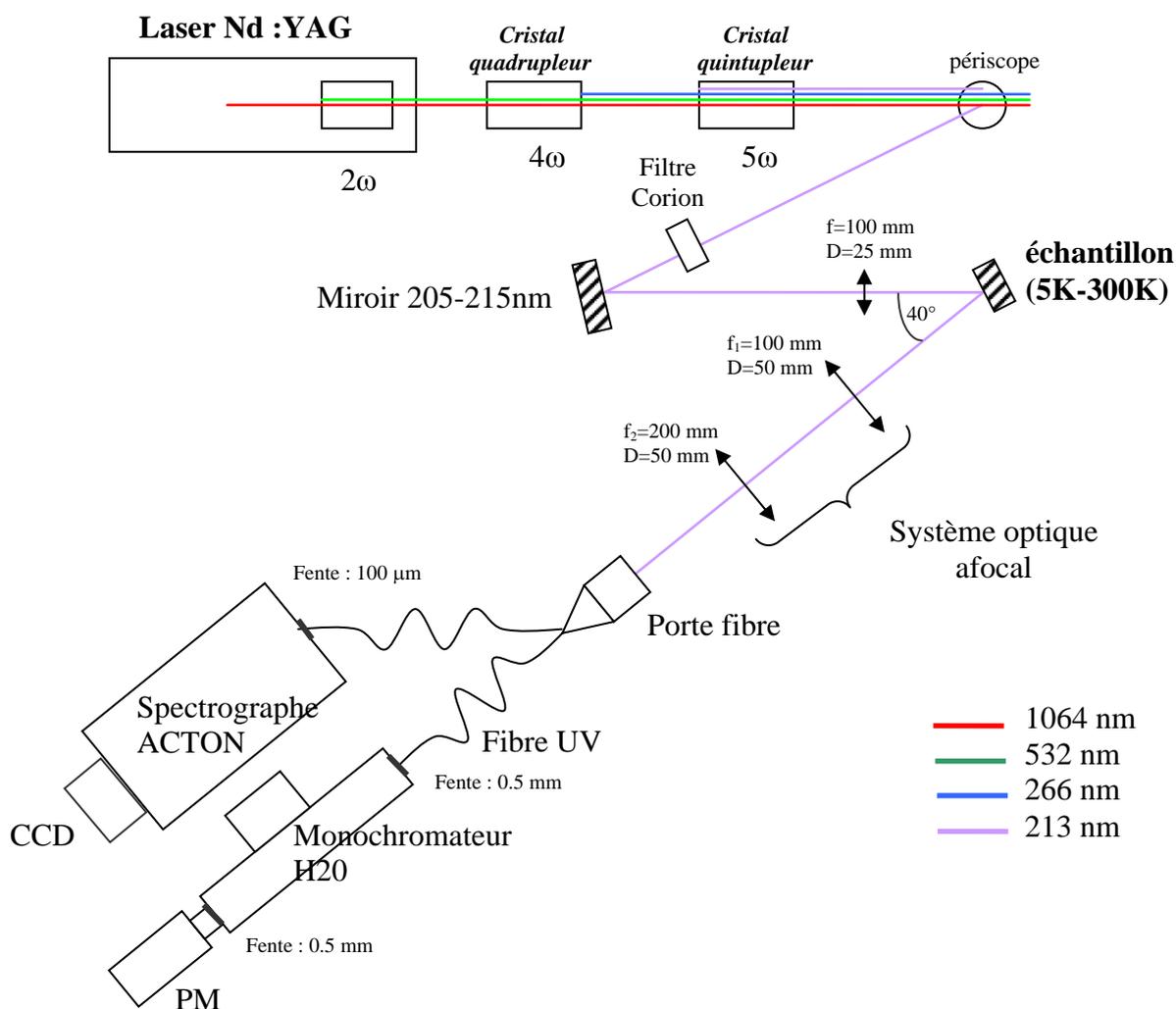


FIG. 5.14 – Schéma du montage de PL excitée avec le laser Nd :YAG. Les longueurs d'onde d'excitation sont 532, 266 ou 213 nm.

Ce montage comporte un laser impulsionnel Nd :YAG doublé (532 nm ; durée d'impulsion : 10 ns ; cadence : 10 Hz). Le faisceau fondamental (1064 nm) a d'abord été quadruplé en fréquence à l'aide d'un cristal quadrupleur de KDP pour atteindre une longueur d'onde de 266 nm (4.66 eV).

En 2005, ce montage a été modifié pour atteindre la longueur d'onde de 213 nm (5.82 eV) en quadruplant la fréquence fondamentale du YAG. Cette ligne comporte le cristal quadrupleur suivi d'un cristal quintupleur (BBO). A l'issue du dernier cristal, l'émission principale est à 213 nm mais il reste des émissions résiduelles, notamment à 266 nm, qu'il est nécessaire d'éliminer. Pour cela, un périscope constitué de 3 miroirs réfléchissant sur la plage 205-215 nm (R=100% à 45°) a été mis en place. L'émission à la sortie du périscope est ensuite filtrée par un filtre Corion 214 nm permettant d'éliminer totalement l'émission résiduelle à 266 nm. Le dernier miroir réfléchissant sur la plage 205-215 nm renvoie le faisceau sur une lentille permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon (taille du spot  $\sim 200 \mu\text{m}$ ). Les énergies utilisées pour les expériences de PL à 213 nm varient entre 10  $\mu\text{J}$  et 300  $\mu\text{J}$  par impulsion et sont mesurées au moyen d'un calorimètre.

Pour les expériences de PL à 532 nm, le faisceau en sortie du laser Nd :YAG est renvoyé sur 3 miroirs réfléchissant à cette longueur d'onde avant d'être focalisé sur l'échantillon dans la même lentille de focalisation.

Pour les expériences à 266 nm, le faisceau est renvoyé à la sortie du premier cristal quadrupleur sur un miroir réfléchissant à 266 nm placé devant le miroir 205-215 nm utilisé pour la PL à 213 nm. Le faisceau laser est ensuite focalisé sur l'échantillon de la même manière.

Pour collecter la lumière émise par l'échantillon, un système optique afocal est placé sur un axe faisant un angle de 40° par rapport au faisceau laser incident. Les lentilles UV permettent d'obtenir un grandissement de 1. La lumière collectée est ensuite focalisée dans une fibre optique. Il faut noter que l'angle de collection de la PL par rapport au faisceau laser incident a été choisi le plus petit possible en fonction de l'encombrement des mécaniques placées sur les deux axes.

Le système de collection étant constitué de lentilles simples, des aberrations chromatiques sont introduites et déforment notablement les spectres lorsqu'on change la position de l'échantillon par rapport à la détection. Pour nous affranchir de ces aberrations, nous avons finalement remplacé ce système afocal par un miroir hémisphérique en aluminium, optimisé pour l'UV.

Les mesures de PL excitée à 213 nm sont présentées dans le Chapitre 3. Celles à 266 nm ainsi que les signaux Raman enregistrés sur hBN excité à 532 et 213 nm sont présentés dans le rapport 2005 du Projet de Recherche Fédérateur NANOTECHNIA de l'Onera et en partie dans un article (référence [221]). Les spectres de PL excités à 266 nm ne sont pas présentés dans ce manuscrit car la résolution spectrale et la sensibilité du système de mesure n'étaient pas suffisantes pour une analyse spectrale fine. Ils sont présentés dans l'article en référence [221].

### Montage de PL à 210 nm

Au cours de l'été 2006, des mesures de PL excitée à 210 nm ont été réalisées avec Nelly Dorval (SLM/DMPH) sur le système optique normalement utilisé pour les diagnostics

optiques *in situ* lors de la synthèse des nanotubes de BN, dans le réacteur de vaporisation laser [118]. Le schéma du montage est présenté sur la Fig. 5.15.

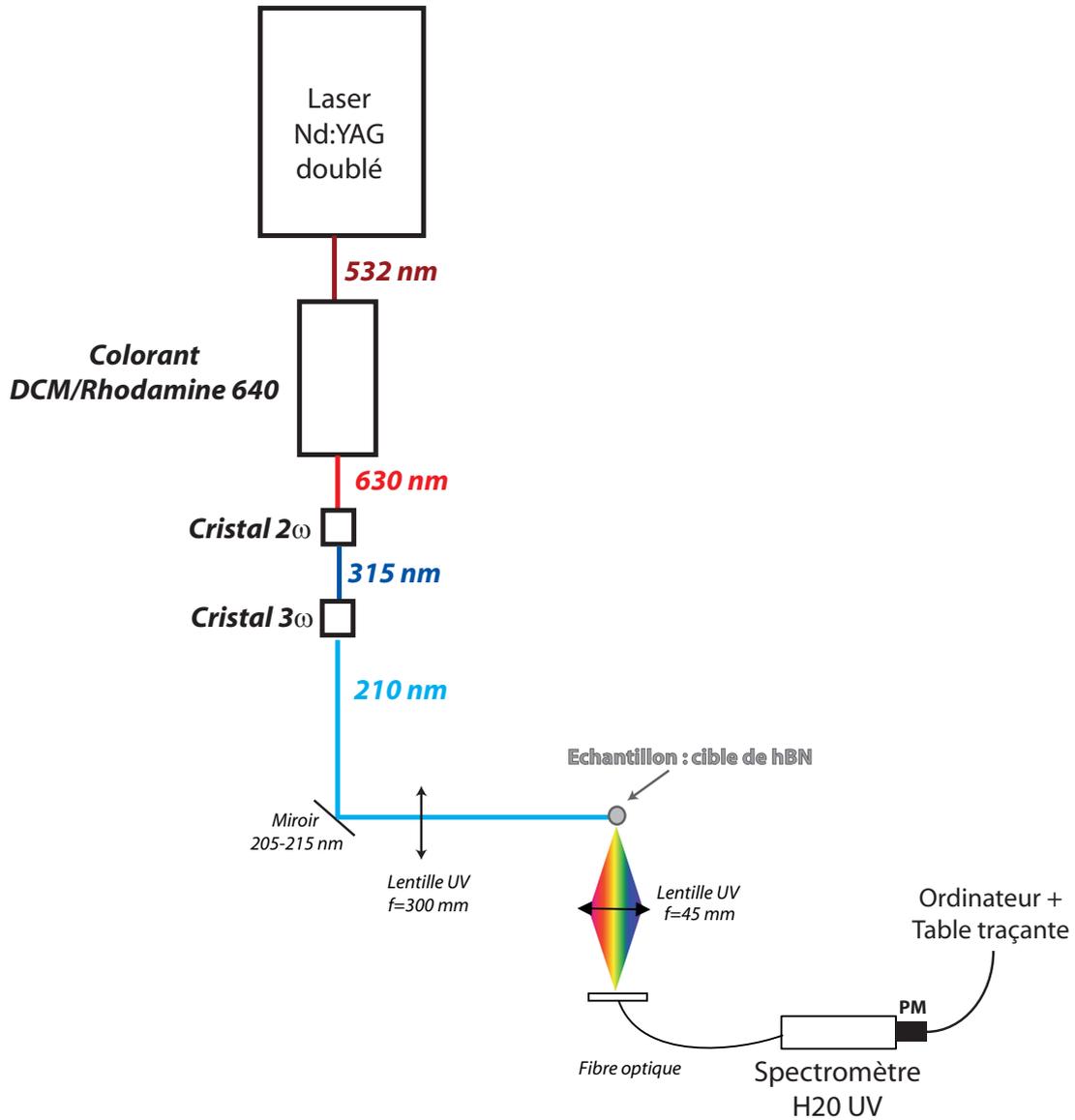


FIG. 5.15 – Schéma du montage de PL excitée à 210 nm.

Ce système est constitué d'un laser Nd :YAG doublé qui pompe un laser à colorant (Rh/DCM 640). Ce laser est accordable entre 624 et 630 nm.

Le cristal doubleur est un cristal en KDP et le tripleur en BBO. A la sortie du tripleur, un Pellin-Broca<sup>7</sup> permet de disperser les trois longueurs d'onde : 630 nm, 315 et 210 nm. Les optiques UV sont placées dans la direction de l'excitation à 210 nm.

Ces mesures ont été réalisées à température ambiante sur une cible de hBN (poudre compactée). Les résultats de ces expériences sont présentés dans le Chapitre 3.

<sup>7</sup>Un Pellin-Broca est un prisme à 4 faces à des angles de 90°, 75°, 135° et 60°.

Deux systèmes de détection ont été utilisés lors de ces expériences, à l'aide d'une caméra CCD et d'un PM.<sup>8</sup> Le signal détecté sur le PM a ensuite été moyenné et intégré sur des portes temporelles de 5 ns à 15  $\mu$ s à l'aide d'un système de boxcar (Standford Research, SR 250). Ce filtrage temporel n'a pas permis d'observer de différences spectrales pour le hBN en fonction de la porte. Ceci conforte d'ailleurs les mesures réalisées en CL résolue en temps (Chapitre 3) montrant des temps de décroissance pour les émissions de hBN entre 40 ps et quelques ns.

---

<sup>8</sup>Les détails des systèmes de détection sont présentés dans le Chapitre 2.

## Annexe 2

### Adaptation à la microphotoluminescence

La microPL est un système, comme la PL classique, qui permet d'exciter et de collecter la luminescence d'un semiconducteur. La différence majeure est la géométrie d'excitation et de collection de la luminescence. En microPL, le système d'excitation et de détection est un système confocal, c'est-à-dire que la direction d'excitation est la même que celle de la détection. Au lieu de focaliser le laser à l'aide d'une lentille classique, on utilise un objectif de microscope. C'est dans cette configuration qu'il est possible d'imager la zone sondée.

### Le montage expérimental de microPL

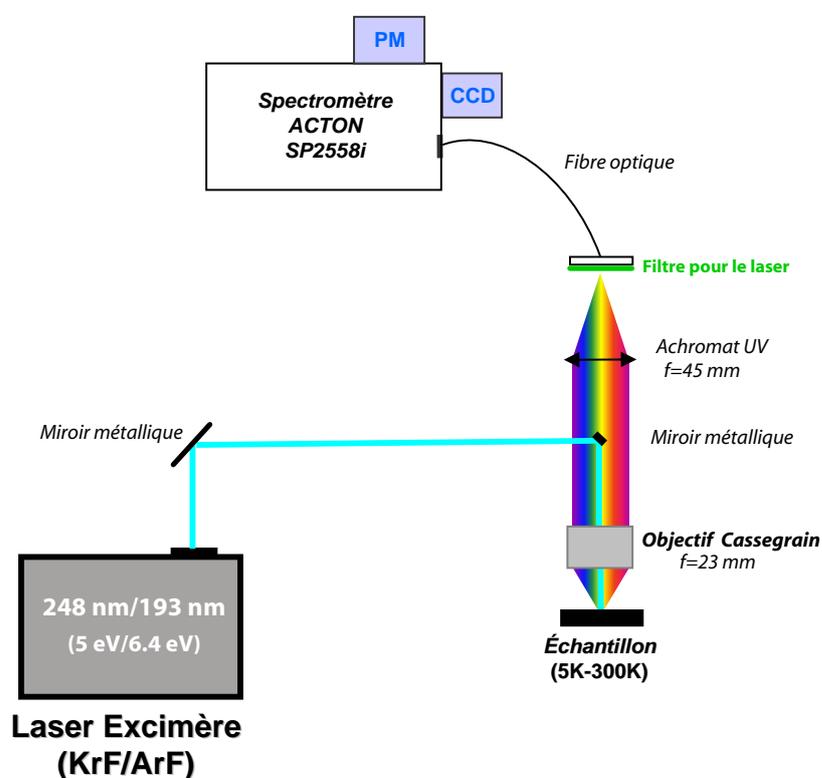


FIG. 5.16 – Schéma du montage expérimental de microPL.

L'adaptation du montage de PL classique au système de microPL est présenté sur la

Fig. 5.16. Les différences avec le montage de PL sont :

- Le laser est focalisé sur l'échantillon par un objectif de type Cassegrain (Fig. 5.17). Ce système est un objectif à miroirs (couramment utilisé dans les télescopes), et qui n'introduit pas d'aberrations chromatiques.
- La géométrie excitation/détection est une géométrie confocale.
- L'ouverture numérique est de 0.28 et la distance de travail de 23.75 mm.

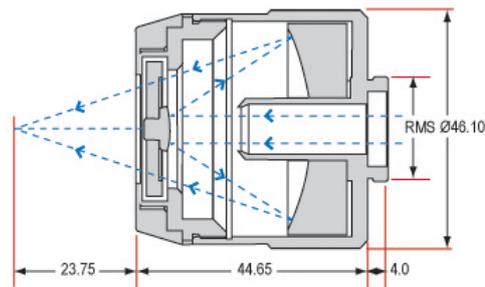


FIG. 5.17 – Schéma de l'objectif de type Cassegrain utilisé pour la microPL - unité : mm.

Un miroir métallique rétractable sera positionné entre le miroir de renvoi du laser dans l'objectif et le triplet achromatique qui focalise la lumière émise dans la fibre optique. Il sera donc possible de visualiser la zone sondée et d'enregistrer des images de cette zone à l'aide d'une caméra UV-visible.

### La cryogénie

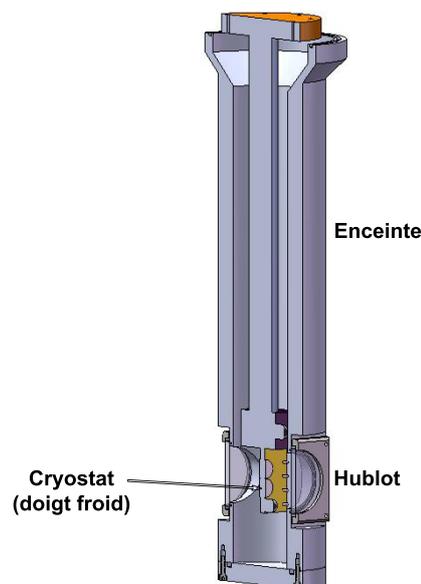


FIG. 5.18 – Schéma en coupe du cryostat conçu pour la microPL.

La modification du montage de PL en microPL a nécessité de définir et d'acheter de nouvelles optiques mais il a aussi fallu modifier le cryostat. Le cryostat ST-100 (Janis)

---

utilisé pour la “macroPL” est constitué d’une enceinte à 4 hublots distants d’environ 50 mm du doigt froid sur lequel sont collés les échantillons. La distance de travail de l’objectif Cassegrain utilisé pour la microPL étant de 23.75 mm, nous avons dû concevoir une nouvelle enceinte pour ce cryostat (Fig. 5.18) :

- Le nouveau cryostat a une enceinte de plus petit diamètre pouvant contenir le doigt froid (diamètre de 44 mm).
- Deux hublots en  $\text{CaF}_2$  de 5 mm d’épaisseur permettent d’observer et d’exciter les échantillons collés sur le cryostat. La distance de travail minimum entre l’échantillon et l’objectif est de 20 mm.

Ces modifications seront apportées prochainement au montage initial de PL.



## Annexe 3

### Mesures de photoconductivité

Les mesures de photoconductivité présentées dans le Chapitre 4 ont été réalisées sur le montage schématisé sur la Fig. 5.19.

La lumière incidente est issue d'une lampe deutérium de 30 W émettant entre 160 nm et 400 nm (lampe Lot-Oriel LSB212). La lumière émise par la lampe est focalisée à l'entrée d'un spectromètre H20 UV Jobin Yvon (focale de 200 mm, réseau 1200 traits/mm blazé à 240 nm) contrôlé par un programme LabView permettant de piloter la rotation du réseau. La lumière en sortie<sup>9</sup> est focalisée sur l'échantillon (dépôt sur des électrodes de Pt) à l'aide d'un miroir parabolique en aluminium optimisé pour l'UV.

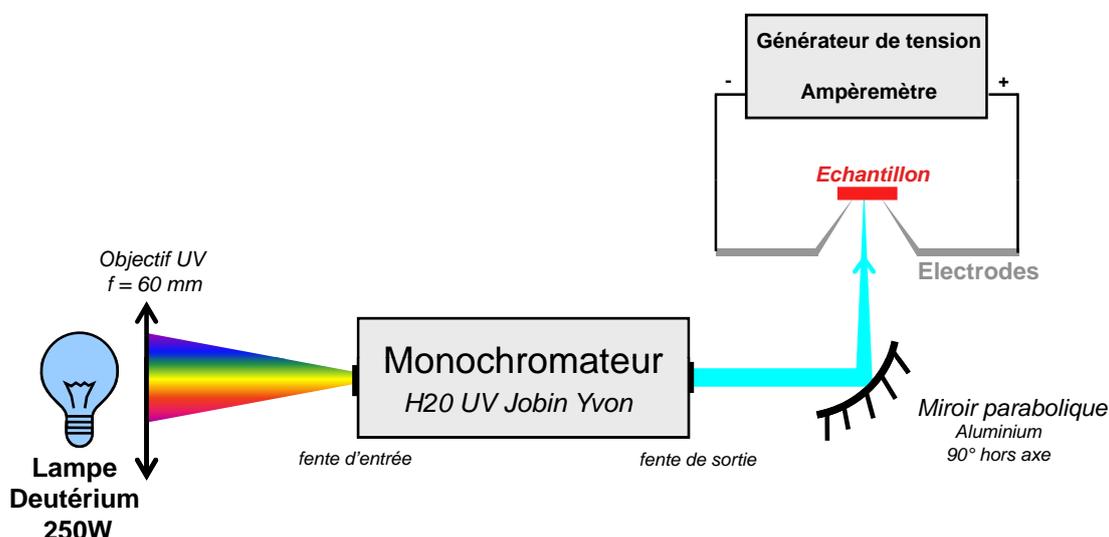


FIG. 5.19 – Schéma du montage de photoconductivité.

Les électrodes de mesures, en or, sont posées sur l'échantillon. La tension appliquée est issue d'un générateur de tension (Keithley) et le photocourant est mesuré par un ampèremètre très sensible (sensibilité de l'ordre du femtoampère).

<sup>9</sup>La lumière en sortie du monochromateur n'est pas parfaitement monochromatique, la plage spectrale dépendant de l'ouverture des fentes.

Les mesures présentées dans le Chapitre 4 ont été réalisées dans les conditions présentées ci-dessous. Elles seront reproduites dans de meilleures conditions prochainement.

- Les fentes à l'entrée et à la sortie du monochromateur étaient de 4 mm (résolution spectrale d'environ 8 nm). Les prochaines mesures seront réalisées avec des fentes plus fines, afin d'améliorer la résolution spectrale de la lumière incidente (fente de 0.25 mm).
- La puissance de la lumière à la sortie du monochromateur n'a pas été mesurée. Les prochaines mesures seront réalisées après avoir calibré cette puissance à chaque longueur d'onde, entre 190 nm et 400 nm. Cette courbe de calibration peut être obtenue en mesurant le signal à l'aide d'un PM et d'un oscilloscope. Le photocourant mesuré en fonction de la longueur d'onde incidente pourra ainsi être corrigé de l'intensité de l'excitation en fonction de la longueur d'onde.
- La lumière était focalisée à l'entrée du monochromateur par un objectif UV non achromatique. Les prochaines mesures seront réalisées avec une lentille achromatique.
- La tension appliquée était de 200 V. Les prochaines mesures seront réalisées en variant cette tension (0 V-200 V)

De plus, un cryostat à température variable (5 K-300 K) sera bientôt disponible afin de faire ces mêmes mesures à différentes températures.

# Annexe 4

## Polarons et couplage de Fröhlich

L'effet polaronique est dû au couplage entre les électrons et les phonons dans des systèmes polarisables (cristaux ioniques) [132, 134, 135, 136, 142]. Lorsqu'un électron se déplace dans un solide polaire, il attire les atomes chargés positivement situés dans son voisinage et repousse les atomes chargés négativement (Fig. 5.20). Ceci produit localement un déplacement du réseau autour de cet électron : la distorsion du réseau suit l'électron dans son déplacement dans le cristal. L'électron accompagné de cette distorsion locale qu'il induit est appelé un polaron.

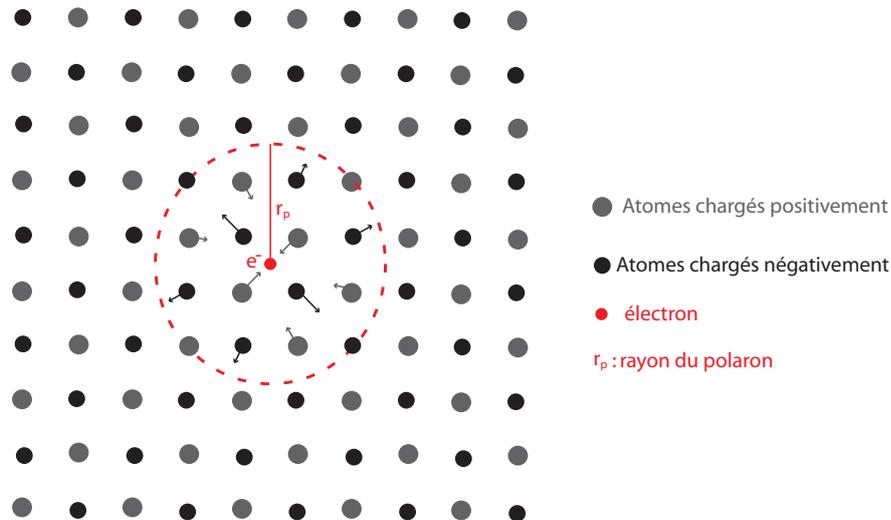


FIG. 5.20 – Représentation schématique d'un polaron.

Un polaron peut en fait être considéré comme un électron entouré d'un “nuage” de phonons virtuels. Le déplacement des atomes étant dans la même direction que le champ électrique de l'électron, les phonons impliqués sont des phonons de type longitudinal optique.<sup>10</sup> Les phonons optiques étant souvent accompagnés d'un champ électrique, c'est l'interaction des charges avec ce champ électrique dus aux phonons LO qu'on appelle interaction de Fröhlich [132, 134, 135, 136, 142, 219].

<sup>10</sup>Les phonons longitudinaux acoustiques ne sont pas pris en compte car ils n'induisent pas de polarisation du milieu dans des systèmes isotropes, les atomes chargés positivement et négativement bougeant dans la même direction.

La force de cette interaction électron-phonon dans les solides polaires peut être décrite par la constante  $\alpha_e$ , sans dimension :

$$\alpha_e = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{\sqrt{\frac{\hbar}{2m^*\omega_{LO}}} \hbar\omega_{LO}}$$

où  $m^*$  est la masse effective du système :  $m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1}$  et  $\epsilon_0$  la constante diélectrique statique du milieu.

Dans le cas des cristaux apolaires,  $\epsilon_\infty = \epsilon_0$  donc  $\alpha = 0$ . On n'observe donc pas d'effet polaronique.

Le rayon du polaron,  $r_p$ , représente l'extension spatiale de la distorsion du réseau autour de l'électron (Fig. 5.20). On peut écrire le rayon du polaron comme :

$$r_p = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^*\omega_{LO}}}$$

et donc

$$\alpha_e = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{r_p \hbar\omega_{LO}}$$

Dans les semiconducteurs classiques,  $\alpha \leq 1$  [137] et les rayons des polarons sont supérieurs à la taille de la maille cristalline. On parle alors de "grand polaron". Par exemple, les rayons des polarons dans GaAs et GaN sont respectivement égaux à 4 nm [132] et 1.5 nm [249]. Dans les cristaux ioniques ou les halogénures d'alcalins,  $\alpha_e$  est grand et le rayon du polaron est inférieur à la taille de la maille cristalline ; on a alors des "petits polarons". Il faut noter que les petits polarons sont à l'origine de phénomènes d'auto-piégeage des charges [136, 142], comme notamment l'auto-piégeage des excitons (décrit dans le Chapitre 1 et discuté pour hBN dans le Chapitre 3).

Dans le cas de hBN et des nanotubes de BN, on peut penser que l'effet polaronique sera fort car ce sont des cristaux quasi-ioniques présentant des excitons de Frenkel. Ceci peut expliquer la présence de forts couplages électron-phonon sur les niveaux profonds dans le gap (Chapitre 3). On s'attend donc à observer ce même couplage sur les niveaux excitoniques et également l'auto-piégeage des excitons.<sup>11</sup> Ces éléments sont discutés dans le Chapitre 3.

Dans le cas des nanostructures telles que les boîtes quantiques, le traitement des effets polaroniques est quelque peu différent, les phonons optiques pouvant être largement influencés par les interfaces. Dans ce cas, des modes optiques de surface, correspondant au confinement des modes optiques du massif et à des modes d'interfaces, doivent être pris en compte [135]. On peut penser que de tels effets puissent être mis en jeu dans les nanotubes de BN monofeuillet (diamètres entre 1 et 3 nm).

<sup>11</sup>Dans le cas des excitons, on considère un effet polaronique même si la charge de la pseudoparticule électron-trou est neutre [142].

# Annexe 5

## Luminescence de fibres de BN

Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 4, d'autres nanostructures de BN ont été observées dans les échantillons de nanotubes de BN multifeuillets. Deux types d'objets ont été analysés en CL : les fibres présentes dans l'échantillon de nanotubes de type bambou et les grosses structures de BN présentes dans l'échantillon de nanotubes de BN multifeuillets fournis par D. Golberg.

La Fig. 5.21 présente les images MET et CL d'une fibre de BN de 40 nm de diamètre. Cette structure est constituée de feuillets de BN espacés de 0.34 nm et de diamètre intérieur nul (fibre de BN). Son spectre de CL montre 2 bandes de luminescence : la bande d'impuretés autour de 320 nm sans répliques de phonons et une bande à plus haute énergie avec un maximum à environ 232.5 nm. Ce spectre est très similaire à celui d'un nanotube de BN multifeuillets. La faible intensité de la bande UV par rapport à la bande d'impuretés confirme que cette fibre n'est pas bien cristallisée. La bande UV est identique à celle d'un nanotube multifeuillets de type bambou et peut donc être interprétée de la même manière.

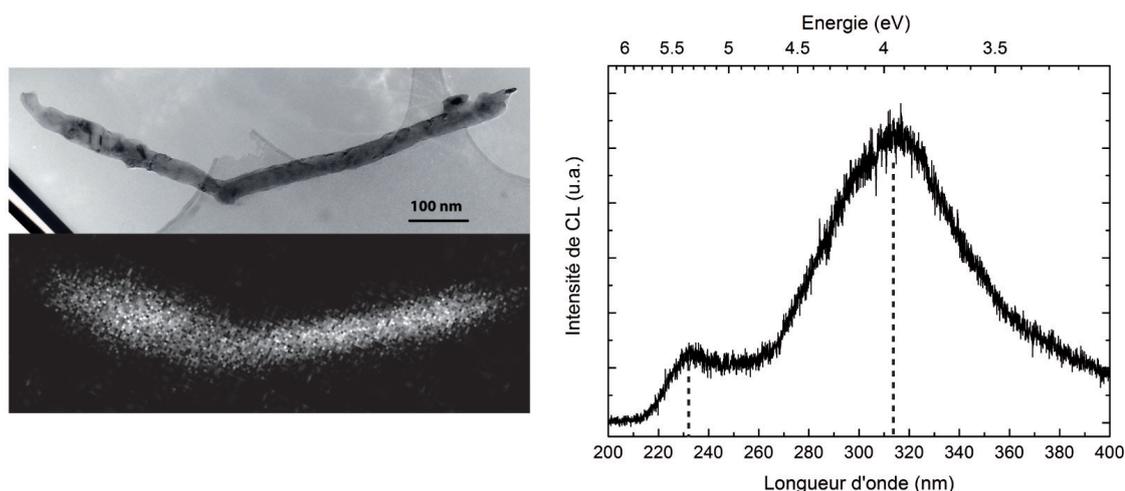


FIG. 5.21 – (gauche) Images MET (haut) et de CL (bas) d'une fibre de BN et (droite) son spectre de CL -  $T=100$  K,  $I=530$  pA.

La Fig. 5.22 montre les images MET et CL d'une structure observée dans l'échantillon de D. Golberg dont les parois sont épaisses et peuvent être considérées comme du hBN.

Son spectre est constitué de 2 bandes de luminescence : une bande à environ 320 nm et une bande à haute énergie constituée de 2 émissions à 219 et 225 nm. En se basant sur les interprétations proposées pour expliquer les propriétés de luminescence du hBN déformé (Chapitre 3), nous pouvons attribuer la bande à 320 nm à des transitions sur des niveaux dans le gap dus à des défauts ou des impuretés. La bande à plus haute énergie peut être attribuée aux émissions dues à la recombinaison d'excitons liés aux défauts structuraux de cette fibre.

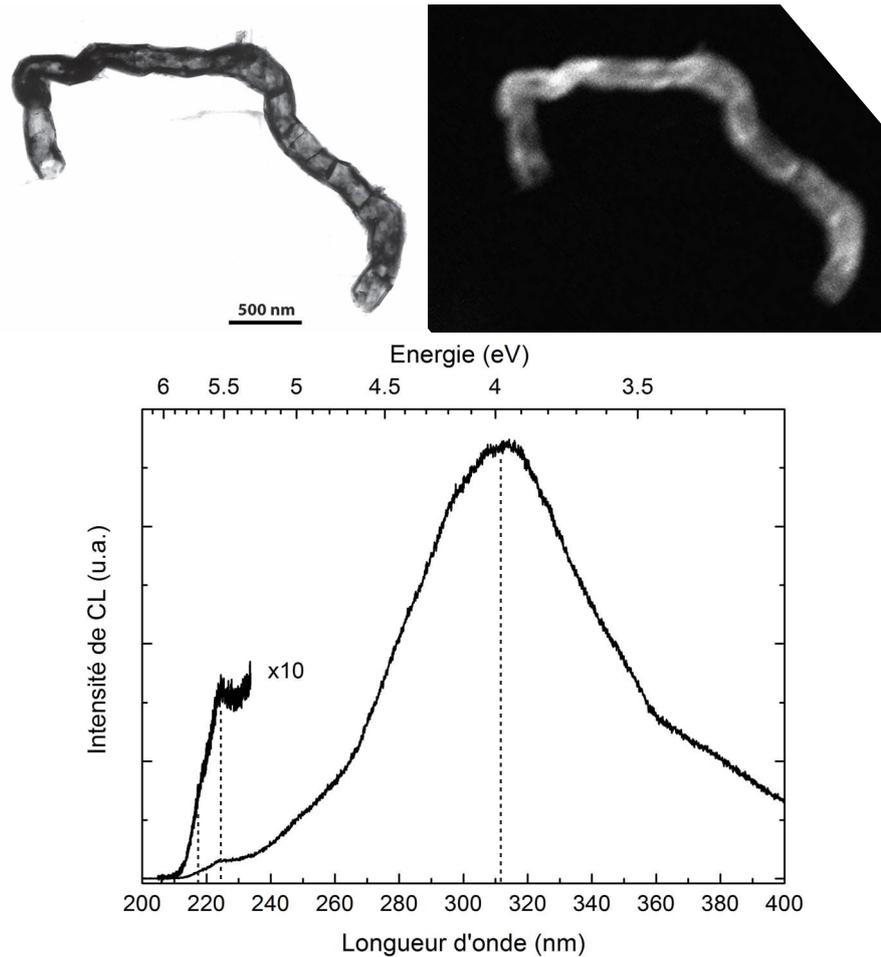


FIG. 5.22 – (haut) Images MET et CL d’une grosse “fibre” de BN et (bas) son spectre de CL - T=100 K, I=4.2 nA.

# Liste des publications

Une partie des travaux réalisés au cours de cette thèse a fait l'objet de 5 articles de revue à comité de lecture.

- M. G. Silly, P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, F. Ducastelle, A. Loiseau, E. Obraztsova, B. Attal-Trétout, E. Rosencher, *Physical Review B* **75** (2007) 085205 : *Luminescence properties of hexagonal boron nitride : cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements*
- P. Jaffrennou, F. Donatini, J. Barjon, J.-S. Lauret, A. Maguer, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle, A. Loiseau, *Chemical Physics Letters* **442** (2007) 372 : *Cathodoluminescence imaging and spectroscopy on a single multiwall boron nitride nanotube*
- P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle, A. Loiseau, *Journal of Applied Physics* **102** (2007) 116102 : *Origin of the excitonic recombinations in hexagonal boron nitride by spatially resolved cathodoluminescence spectroscopy*
- P. Jaffrennou, J. Barjon, T. Schmid, L. Museur, A. Kanaev, J.-S. Lauret, C. Y. Zhi, C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle, A. Loiseau, *Physical Review B* **77** (2008) 235422 : *Near-band-edge recombinations in multiwalled boron nitride nanotubes : cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements*
- P. Jaffrennou, J. Barjon, J.-S. Lauret, A. Maguer, D. Golberg, B. Attal-Trétout, F. Ducastelle, A. Loiseau, *physica status solidi (b)* **244** (2007) 4147 : *Optical properties of multiwall boron nitride nanotubes*



# Bibliographie

- [1] B. Arnaud; S. Lebègue; P. Rabiller; M. Alouani. Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :026402, 2006.
- [2] L. Wirtz; A. Marini; M. Gruning; C. Attaccalite; G. Kresse; A. Rubio. Comment on “huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride”. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :189701, 2008.
- [3] B. Arnaud; S. Lebègue; P. Rabiller; M. Alouani. Reply. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :189702, 2008.
- [4] L. Wirtz; A. Martini; A. Rubio. Excitons in boron nitride nanotubes : dimensionality effects. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :126104, 2006.
- [5] C.-H. Park; C. D. Spataru; S. G. Louie. Excitons and many-electron effects in the optical response of single-walled boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :126105, 2006.
- [6] C. A. Taylor. Observation of near-band-gap luminescence from boron nitride films. *Appl. Phys. Lett.*, 65 :1251, 1994.
- [7] K. Watanabe; T. Tanigushi; H. Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat. Mater.*, 3 :404, 2004.
- [8] C. Zhi; Y. Bando; C. Tang; D. Golberg; R. Xie; T. Sekigushi. Phonon characteristics and cathodoluminescence of boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :213110, 2005.
- [9] J. Wu; W. Q. Han; W. Walukiewicz; J. W. Ager III; W. Shan; E. E. Haller; A. Zettl. Raman Spectroscopy and Time-Resolved Photoluminescence of BN and BxCyNz Nanotubes. *NanoLett.*, 4(4) :647, 2004.
- [10] Bernard Gil. *Group III nitride semiconductors compounds, physics and applications*. Oxford Science Publications, 1998.
- [11] O. Fukunaga. The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride. *Diamond Relat. Mater.*, 9 :7, 2000.
- [12] W. H. Balmain. *Journal of Practical Chemistry*, 27 :422, 1842.
- [13] J. Huang; Y. T. Zhu. Advances in the synthesis and characterization of boron nitride. *Defect and diffusion Forum*, 186-187 :1, 2000.
- [14] R. S. Pease. *Acta Cryst.*, 5 :356, 1952.
- [15] Roberto Cossio. *Low temperature cathodoluminescence spectroscopy of wide band-gap materials*. Thèse de doctorat, Université de Turin, 2006.
- [16] T. Taniguchi; K. Watanabe. Synthesis of high purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent. *J. Cryst. Growth*, 303 :525, 2007.
- [17] D. A. Evans; A. G. McGlynn; B. M. Towlson; M. Gunn; D. Jones; T. E. Jenkins; R. Winter; N. R. J. Poolton. Determination of the optical band gap energy of cubic and hexagonal boron nitride using luminescence excitation spectroscopy. *J. Phys. : Cond. Matter.*, 20 :075233, 2008.
- [18] R. H. Wentorf; R.C. DeVries; F. P. Bundy. Sintered superhard materials. *Science*, 208 :873, 1980.
- [19] T. Taniguchi; S. Yamoka. Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure. *J. Cryst. Growth*, 222 :549, 2001.
- [20] Q. Guo; Y. Xie; C. Yi; L. Zhu; P. Gao. Synthesis of ultraviolet luminescent turbostratic boron nitride powders via a novel low temperature, low cost, and high yield chemical route. *J. Solid St. Chem.*, 178 :1925, 2005.
- [21] D. M. Hoffman; G. L. Doll; P. C. Eklund. Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05-10 eV. *Phys. Rev. B*, 30 :6051, 1984.
- [22] L. Museur; A. Kanaev. Near band-gap photoluminescence properties of hexagonal boron nitride. *J. Appl. Phys.*, 103 :103520, 2008.
- [23] J. Thomas Jr.; N. E. Weston; T. E. O'Connor. Turbostratic boron nitride, thermal transformation to ordered-layer-lattice boron nitride. *J. Am. Chem. Soc.*, 84 :4619, 1963.
- [24] X. Hao; M. Yu; D. Cui; X. Xu; Q. Wang; M. Jiang. The effect of temperature on the synthesis of BN nanocrystals. *J. Cryst. Growth*, 241 :124, 2002.
- [25] X. Hao; Y. Wu; J. Zhan; X. Xu; M. Jiang. Hydrothermal growth of boron nitride microcrystals. *Cryst. Res. Technol.*, 40 :654, 2005.
- [26] L. L. Sartinska; A. A. Frolov; A. Yu. Koval'; N. A. Danilenko; I. I. Timfeeva; B. M. Rud'. Transformation of fine-grained graphite-like boron nitride induced by concentrated light energy. *Mater. Chem. and Phys.*, 109 :20, 2008.
- [27] Synthesis and properties of boron nitride. *Mater. Sci. Forum*, 54-55, 1990.

- [28] S. Zhang; G. Chen; B. Wang; D. Zhang; H. Yan. Growth of oriented BN films prepared by electron cyclotron resonance CVD. *J. Cryst. Growth*, 223 :545, 2001.
- [29] D. J. Qiu. Investigation on the microstructure and optical properties of c-axis oriented nanocrystalline hexagonal BN films fabricated by hor filament chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 484 :90, 2005.
- [30] A. B. Preobrajenski; S. A. Krasnikov; A. S. Vinogradov; M. L. Ng; T. Kaambre; A. A. Cafolla; N. Martensson. Adsorption-induced gap states of h-BN on metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 77 :085421, 2008.
- [31] T. Ishii; T. Sato. Growth of single crystals of h-BN. *J. Cryst. Growth*, 61 :689, 1983.
- [32] Y. Kubota; K. Watanabe; O. Tsuda; T. Taniguchi. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science*, 317 :932, 2007.
- [33] Y. Kubota; K. Watanabe; O. Tsuda; T. Taniguchi. Hexagonal boron nitride single crystal growth at atmospheric pressure using Ni-Cr solvent. *Chem. Mater.*, 2008.
- [34] B. N. Feigelson; R. M. Frazier; M. Twigg. III-Nitride crystal growth from nitride-salt solution. *J. Cryst. Growth*, 305 :399, 2007.
- [35] M. Hubacek; M. Ueki; T. Sato; V. Broiek. High temperature behaviour of hexagonal boron nitride. *Thermochim. Acta*, 282 :359, 1996.
- [36] A. Aydogdu; N. Sevinc. Carbothermic formation of boron nitride. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 :3153, 2003.
- [37] R. T. Paine; C. K. Narula. Synthetic routes to BN. *Chem. Rev.*, 90 :73, 1990.
- [38] L. Shi; Y. Gu; L. Chen; Y. Qian; Z. Zhang; J. Ma. Synthesis and morphology control of nanocrystalline BN. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 :721, 2004.
- [39] A. Bosak; J. Serrano; M. Krisch; K. Watanabe; T. Taniguchi; H. Kanda. Elasticity of hexagonal boron nitride : Inelastic X-ray scattering measurements. *Phys. Rev. B*, 73 :041402, 2006.
- [40] S. Iijima. Microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [41] A. Loiseau; P. Launois; P. Petit; S. Roche; J.-P. Salvetat. *Understanding carbon nanotubes : from basics to applications*. Springer, Berlin, 2006.
- [42] R. Ma; Y. Bando; T. Sato; K. Kurashima. Thin boron nitride nanotubes with unusual large inner diameters. *Chem. Phys. Lett.*, 350 :434, 2001.
- [43] R. S. Lee; J. Gavillet; M. Lamy de la Chapelle; A. Loiseau; J.-L. Cochon; D. Pigache; J. Thibault; F. Willaime. Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration. *Phys. Rev. B*, 64 :121405, 2001.
- [44] R. Arenal; M. Kociak; A. Loiseau; D.-J. Miller. Determination of chiral indices of individual single- and double-walled boron nitride nanotubes by electron diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :073104, 2006.
- [45] R. Tenne; L. Margulis; M. Genut; G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 360 :444, 1992.
- [46] Y. Feldman; E. Wasserman; D. J. Srolovitz; R. Tenne. High-rate, gas-phase growth of MoS<sub>2</sub> nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, 267 :222, 1995.
- [47] A. Loiseau; F. Willaime; N. Demoncey; G. Hug; H. Pascard. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :4737, 1996.
- [48] A. Rubio; J. L. Corkill; M. L. Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, 49 :5081, 1994.
- [49] N. G. Chopra; R. J. Luyken; K. Cherrey; V. H. Crespi; M. L. Cohen; S. G. Louie; A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269 :966, 1995.
- [50] T. Ishii; T. Sato; Y. Sekikawa; M. Iwata. Growth of whiskers of hexagonal boron nitride. *J. Cryst. Growth*, 52 :285, 1981.
- [51] E. J. M. Hamilton; S. E. Dolan; C. M. Mann; H. O. Colijn; C. A. McDonald; S. G. Shore. Preparation of amorphous boron nitride and its conversion to a turbostratic, tubular form. *Science*, 260 :659, 1993.
- [52] M. Gleize; M. C. Scouler; P. Gabelle; M. Caillet. Growth of tubular boron nitride filaments. *J. Mater. Sci.*, 29 :1575, 1994.
- [53] J. Cumings; A. Zettl. Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanocones. *Chem. Phys. Lett.*, 316 :211, 2000.
- [54] R. Arenal; O. Stéphan; J.-L. Cochon; A. Loiseau. Root-growth mechanism for single-walled boron nitride nanotubes in laser vaporization technique. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :16183, 2007.
- [55] E. Bengu; L. D. Marks. Single-Walled BN nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :2385, 2001.
- [56] T. Oku; T. Hirano; M. Kuno; T. Kusunose; K. Niihara; K. Sugauma. Synthesis, atomic structures and properties of carbon and boron nitride fullerenes materials. *Mater. Sci. and Eng. B*, 74 :206, 2000.
- [57] V. V. Pokropivny; V. V. Skorokhod; G. S. Oleinik; A. V. Kurdyumov; T. S. Bartniskaya; A. V. Pokropivny; A. G. Sisonyuk; D. M. Sheichenko. Boron nitride analogs of fullerenes (the fulborenes), nanotubes, and fullerites (the fulborenites). *J. Solid St. Chem.*, 154 :214, 2000.
- [58] L. X. Lin; Y. Zhen; Y. Zhen; K. W. Wei. Facile synthesis of hexagonal boron nitride fibers and flowers. *Mater. Lett.*, 2006.
- [59] H. Zhang; J. D. FitzGerald; L. T. Chadderton; J. Yu; Y. Chen. Growth and structure of prismatic boron nitride nanorods. *Phys. Rev. B*, 74 :045407, 2006.
- [60] L. Bourgeois; Y. Bando; W. Q. Han; T. Sato. Structure of boron nitride nanoscale cones : Ordered stacking of 240° and 300° disclinations. *Phys. Rev. B*, 61 :7686, 2000.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [61] J. Dai; L. Xu; Z. Fang; D. Sheng; Q. Guo; Z. Ren; K. Wang; Y. Qian. A convenient catalytic approach to synthesize straight boron nitride nanotubes using synergic nitrogen source. *Chem. Phys. Lett.*, 440 :253, 2007.
- [62] R. Gronsky Z. Weng-Sich; K. Cherrey; N. S. Chopra; X. Blase; Y. Miyamoto; A. Rubio; M. L. Cohen; S. G. Louie; A. Zettl. Synthesis of  $B_xC_yN_z$  nanotubules. *Phys. Rev. B*, 51 :11229, 1995.
- [63] O. Stephan; P. M. Ajayan; C. Colliex; Ph. Redlich; J. M. Lambert; P. Bernier; P Lefin. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*, 266 :5191, 1994.
- [64] D. Golberg; Y. Bando; M. Mitome; K. Kurashima; N. Grobert; M. Reyes-Reyes; H. Terrones; M. Terrones. Nanocomposites : synthesis and elemental mapping of aligned B-C-N nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 360 :1, 2002.
- [65] S. Enouz; O. Stéphan; J. L. Cochon; C. Colliex; A. Loiseau. C-BN patterned single-walled nanotubes synthesized by laser vaporization. *NanoLett.*, 7 :1856, 2007.
- [66] Shaïma Enouz-Védrenne. *Elaboration et analyses structurales et chimiques de nanotubes hétéroatomiques de type C-N et C-B-N*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2007.
- [67] D. Golberg; P. Dorozhkin; Y. Bando; M. Hasegawa; Z. C. Dong. Semiconducting B-C-N nanotubes with few layers. *Chem. Phys. Lett.*, 359 :220, 2002.
- [68] W. Mickelson; S. Aloni; W. Q. Han; J. Cumings; A. Zettl. Packing  $c_{60}$  in boron nitride nanotubes.
- [69] K. Suenaga; C. Colliex; N. Demoncey; A. Loiseau; H. Pascard; F. Willaime. Synthesis of nanoparticles and nanotubes with well-separated layers of boron nitride and carbon. *Science*, 278 :653, 1997.
- [70] M. Terrones; W. K. Hsu; H. Terrones; J. P. Zhang; S. Ramos; J. P.Hare; R. Castillo; K. Prassides; A. K. Cheetman; H. W. Kroto; D. R. M. Walton. Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures. *Chem. Phys. Lett.*, 259 :568, 1996.
- [71] A. Loiseau; F. Willaime; N. Demoncey; N. Schramchenko; G. Hug; C. Colliex; H. Pascard. Boron nitride nanotubes. *Carbon*, 36 :743, 1998.
- [72] Y. Saito; M. Maida; T. Matsumoto. Structure of boron nitride nanotubes with single-layer and multilayers produced by arc discharge. *J. Appl. Phys.*, 38 :159, 1999.
- [73] M. Kuno; T. Oku; K. Suganuma. Synthesis of boron nitride nanotubes and nanocapsules with  $LaB_6$ . *Diamond Relat. Mater.*, 10 :1231, 2001.
- [74] T. Oku. Synthesis and atomic structures of boron nitride nanotubes. *Physica B*, 323 :357, 2002.
- [75] I. Narita; T. Oku. Direct high-resolution electron microscopy of BN nanotubes with hexagonal zigzag network. *Chem. Phys. Lett.*, 377 :354, 2003.
- [76] Y. Shimizu; Y. Moriooshi; S. Komatsu; T. Ikegami; T. Ishigaki; T. Sato; Y. Bando. Concurrent preparation of carbon, boron nitride and composite nanotubes of carbon with boron nitride by a plasma evaporation method. *Thin. Sol. Films*, 316 :178, 1998.
- [77] Raul Arenal de la Concha. *Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : études de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud XI, 2005.
- [78] D. Golberg; Y. Bando; M. Eremets; K. Takemura; K. Kurashima; H. Yusa. Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 69 :2045, 1996.
- [79] D. Golberg; Y. Bando; M. Eremets; K. Takemura; K. Kurashima; K. Tamiya; H. Yusa. Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation. *Chem. Phys. Lett.*, 279 :191, 1997.
- [80] G. W. Zhou; Z. Zhang; Z. G. Bai; D. P. Yu. Catalysts effects on formation of boron nitride nanotubules synthesized by laser ablation. *Solid St. Commun.*, 109, 1999.
- [81] T. Laude; Y. Matsui; A. Marraud; B. Jouffrey. Long ropes of boron nitride nanotubes grown by a continuous laser heating. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :3239, 2000.
- [82] D. P. Yu; X. S. Sun; C. S. Lee; I. Bello; S. T. Lee; H. D. Gu; K. M. Leung; G. W. Zhou; Z. F. Dong; Z. Zhang. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 72 :1966, 1998.
- [83] D. Golberg; A. Rode; Y. Bando; M. Mitome; E. Gramaly; B. Luther-Davies. Boron nitride nanostructures formed by ultra high repetition rate laser ablation. *Diamond Relat. Mater.*, 12 :1269, 2003.
- [84] O. R. Lourie; C. R. Jones; B. M. Bartlett; P. C. Gibbons; R. S. Ruoff; W. E. Buhro. CVD growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Mater.*, 12 :1808, 2000.
- [85] R. Ma; Y. Bando; T. Sato. CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalyst. *Chem. Phys. Lett.*, 337 :61, 2001.
- [86] C. Tang; Y. Bando; T. Sato; K. Kurashima. A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes. *Chem. Commun.*, 12 :1290, 2002.
- [87] C. Tang; Y. Bando; T. Sato. Catalytic growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 362 :185, 2002.
- [88] C. Tang; Y. Bando; D. Golberg. Multiwalled BN nanotubes synthesized by carbon free method. *J. Sol. Stat. Chem.*, 177 :2670, 2004.
- [89] Z. W. Gan; X. X. Ding; Z. X. Liuang; X. T. Liuang; C. Cheng; C. Tang; S. R. Qi. Growth of boron nitride nanotubes film *in situ*. *Appl. Phys. A*, 81 :527, 2005.
- [90] C. Y. Zhi; Y. Bando; C. Tang; D. Golberg. Effective precursor for high yield synthesis of pure BN nanotubes. *Solid St. Commun.*, 135 :67, 2005.
- [91] C. Zhi; Y. Bando; C. Tang; S. Honda; K. Sato; H. Kuwahara; D. Golberg.  $SnO_2$  nanoparticle-functionalized boron nitride nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 110 :8548, 2006.

- [92] X. Z. Wang; Q. Wu; Z. Hu; Y. Chen. Template-directed synthesis of boron nitride nanotube arrays by microwave plasma chemical reaction. *Electrochim. Act.*, 52 :2841, 2007.
- [93] F. H. Lin; C. K. Hsu; T. P. Tang; P. L. Kang; F. F. Yang. Thermal-heating CVD synthesis of BN nanotubes from trimethylborate and nitrogen gaz. *Mater. Chem. Phys.*, 107 :115, 2008.
- [94] M. Terauchi; M. Tanaka; H. Matsuda; M. Takeda; K. Kimura. Helical nanotubes of hBN. *J. Electron. Microsc.*, 1 :75, 1997.
- [95] M. Terauchi; M. Tanaka; K. Suzuki; A. Ogino; K. Kimura. Production of zigzag-type BN nanotubes and BN cones by thermal annealing. *Chem. Phys. Lett.*, 324 :359, 2000.
- [96] C. C. Tang; M. Lamy de la Chapelle; P. Li; Y. M. Liu; H. Y. Dang; S. S. Fan. Catalytic growth of nanotube and nanobamboo structures of boron nitride. *Chem. Phys. Lett.*, 342 :492, 2001.
- [97] C. C. Tang; S. S. Fan; P. Li; Y. M. Liu; H. Y. Dang. Synthesis of boron nitride in tubular form. *Mater. Lett.*, 51 :315, 2001.
- [98] C. C. Tang; X. X. Ding; X. T. Huang; Z. W. Gan; S. R. Qi; W. Liu; S. S. Fan. Effective growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 356 :254, 2002.
- [99] P. Cai; L. Chen; L. Shi; Z. Yang; A. Zhao; Y. Gu; T. Huang; Y. Qian. One convenient synthesis route to boron nitride nanotube. *Solid St. Commun.*, 133 :621, 2005.
- [100] Mikhael Bechelany. *Nouveau procédé de croissance de nanofils à base de SiC et de nanotubes de BN, étude des propriétés physiques d'un nanofil individuel à base de SiC*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [101] Y. Wang; S. Shimada; Y. Yamamoto; N. Miyaura. A separate preparation of hBN nano-tubes, -bamboos, and -fibers from borazine oligomer using alumina porous template. *Mater. Research Bulletin*, 2007.
- [102] Y. Chen; C. P. Li; H. Chen; Y. Chen. One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process. *Sci. and Technol. of Adv. Mater.*, 7 :839, 2006.
- [103] Y. Chen; L. T. Chadderton; J. FitzGerald; J. S. Williams. A solid state process for formation of boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :2960, 1999.
- [104] Y. Chen; J. FitzGerald; J. S. Williams; S. Bulcock. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling. *Chem. Phys. Lett.*, 299 :260, 1999.
- [105] S. Y. Bae; H. W. Seo; J. Park; Y. S. Choi; J. C. Park; S. Y. Lee. Boron nitride nanotubes synthesized in the temperature range 1000-1200°C. *Chem. Phys. Lett.*, 374 :534, 2003.
- [106] J.J. Velazquez-Salazar; E. Munoz-Sandoval; J. M. Romo-Herrera; F. Lupo; M. Ruhle; H. Terrones; M. Terrones. Synthesis and state of art characterization of BN bamboo-like nanotubes : Evidence of a root growth mechanism catalyzed by Fe. *Chem. Phys. Lett.*, 416 :342, 2005.
- [107] T. Oku; M. Nishijima N. Koi. Fe nanowire encapsulated in boron nitride nanotubes. *Solid St. Commun.*, 136 :342, 2005.
- [108] J. Fengqiu; C. Chuanbao; X. Hong; Y. Ziguang. Mechano-synthesis of boron nitride nanotubes. *Chinese J. Chem. Eng.*, 14 :389, 2006.
- [109] S. H. Lim; J. Luo; W. Ji; J. Lin. Synthesis of boron nitride nanotubes and its hydrogen uptake. *Cat. Tod.*, 120 :346, 2006.
- [110] L. Li; C. P. Li; Y. Chen. Synthesis of boron nitride nanotubes, bamboos and nanowires. *Physica E*, 40 :2513, 2008.
- [111] W. Han; Y. Bando; K. Kurashima; T. Sato. Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction. *Appl. Phys. Lett.*, 73 :3085, 1998.
- [112] D. Golberg; Y. Bando; W. Han; K. Kurashima; T. Sato. Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 308 :337, 1999.
- [113] D. Golberg; Y. Bando; K. Kurashima; T. Sato. Ropes of BN multi-walled nanotubes. *Solid State Commun.*, 116 :1, 2000.
- [114] Y. Bando; D. Golberg; M. Mitome; K. Kurashima; T. Sato. C to BN conversion in multi-walled nanotubes as revealed by energy-filtering transmission electron microscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 346 :29, 2001.
- [115] F. L. Deepak; C. P. Vinod; K. Mukhopadhyay; A. Govindaraj; C. N. R. Rao. Boron nitride nanotubes and nanowires. *Chem. Phys. Lett.*, 353 :345, 2002.
- [116] G. G. Fuentes; E. Borowiak-Palen; T. Pichler; X. Liu; A. Graff; G. Behr; R. J. Kalenczuk; M. Knupfer; J. Fink. Electronic structure of multiwall boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, 67 :035429, 2003.
- [117] W. Q. Han; W. Michelson; J. Cumings; A. Zettl. Transformation of  $B_xC_yN_z$  nanotubes to pure BN nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 81 :1110, 2002.
- [118] M. Cau; N. Dorval; B. Attal-Trétout; J.L. Cochon; B. Cao; L. Bresson; P. Jaffrennou; M. Silly; A. Loiseau; E. D. Obraztsova. Laser-based diagnostics applied to the study of BN nanotubes synthesis. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 :1, 2008.
- [119] E. Hernandez; C. Goze; P. Bernier; A. Rubio. Elastic properties of c and  $b_xc_y n_z$  composite. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4502, 1998.
- [120] N. Chopra; A. Zettl. Measurement of the elastic modulus of a multiwall boron nitride nanotube. *Solid St. Commun.*, 105 :297, 1998.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [121] D. Golberg; X. D. Bai; M. Mitome; C. C. Tang; C. Y. Zhi; Y. Bando. Structural peculiarities of *in situ* deformation of a multiwalled BN nanotubes inside a high-resolution analytical transmission electron microscope. *Acta Mater.*, 55 :1293, 2007.
- [122] S. Y. Xie; W. Wang; K. A. Shiral Fernando; X. Wang; Y. Lin; Y. P. Sun. Solubilization of boron nitride nanotubes. *Chem. Commun.*, page 3670, 2005.
- [123] C. Zhi; Y. Bando; C. Tang; S. Honda; K. Sato; H. Kuwahara; D. Golberg. Covalent functionalization : towards soluble multiwalled boron nitride nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 :7929, 2005.
- [124] T. Ikuno; T. Sainsbury; D. Okawa; J. M. J. Fréchet; A. Zettl. Amine-functionalized boron nitride nanotubes. *Solid St. Commun.*, 142 :643, 2007.
- [125] C. Zhi; Y. Bando; C. Tang; S. Honda; K. Sato; H. Kuwahara; D. Golberg. Purification of boron nitride nanotubes through polymer wrapping. *J. Phys. Chem.*, 110 :1525, 2005.
- [126] H. Chen; Y. Chen; J. Yu; J. S. Williams. Purification of boron nitride. *Chem. Phys. Lett.*, 425 :315, 2006.
- [127] A. Maguer; R. Arenal; P. Jaffrennou; J.-L. Cochon; L. Bresson; E. Doris; C. Mioskowski; A. Loiseau. Purification of single-walled boron nitride nanotubes and boron nitride cages. *J. of Nanosci. and Nanotechnol.*, 7 :1, 2007.
- [128] Aude Maguer. *Manipulation et fonctionnalisation de nanotubes - Application aux nanotubes de nitrure de bore*. Thèse de doctorat, Université Paris XI - Orsay, 2007.
- [129] Y. Chen; J. Zou; S. J. Campbell; G. Le Caer. Boron nitride nanotubes : Pronounced resistance to oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 84 :2430, 2004.
- [130] D. Golberg; Y. Bando; C. Tang; C. Zhi. Boron nitride nanotubes. *Adv. Mater.*, 19 :2413, 2007.
- [131] M. Terrones; J. M. Romo-Herrera; E. Cruz-Silva; F. Lopez-Urias; E. Munoz-Sandolva; J. J. Velazquez-Salazar; H. Terrones; Y. Bando; D. Golberg. Pure and doped boron nitride nanotubes. *Mater. Today*, 10 :90, 2007.
- [132] Mark Fox. *Optical properties of solids*. Oxford master series in condensed matter physics, 2001.
- [133] J. I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications, 1971.
- [134] C. Klingshirn. *Semiconductor optics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [135] C. Delerue; M. Lannoo. *Nanostructures*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [136] Y. Toyozawa. *Optical processes in solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [137] P. Y. Yu; M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [138] C.-K. Sun; Y.-L. Huang; S. Keller; U. K. Mishra; S. P. SenBaars. Ultrafast electron dynamics study of GaN. *Phys. Rev. B*, 59 :13535, 1999.
- [139] R. Klann; O. Brandt; H. Yang; H. T. Grahn; K. Ploog; A. Trampert. Picosecond dynamics of excitons in cubic GaN. *Phys. Rev. B*, 52 :R11615, 1995.
- [140] J. A. Freitas Jr. Optical studies of bulk and homoepitaxial films of III-V nitride semiconductors. *J. Cryst. Growth*, 281 :168, 2005.
- [141] B. Monemar; P. P. Paskov; J. P. Bergman; A. A. Toropov; T. V. Shubina; S. Figge; T. Paskova; D. Hommel; A. Usui; M. Iwaya; S. Kamiyama; H. Amano; I. Akasaki. Optical signatures of dopants in GaN. *Mater. Sci. in Semicond. Proc.*, 9 :168, 2006.
- [142] K. S. Song; R. T. Williams. *Self-Trapped Excitons*. Springer, 1993.
- [143] V. Kisland; M. Kirm; E. Negodin; E. Sombrowski; B. Steeg; S. Vielhauer; G. Zimmerer. Creation of free excitons in solid krypton investigated by time-resolved luminescence spectroscopy. *J. Phys. : Cond. Matter.*, 15 :2023, 2003.
- [144] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 1998.
- [145] J. Zupan; D. Kolar. Optical properties of graphite and boron nitride. *J. Phys. C*, 5 :3097, 1972.
- [146] J. Zupan. Energy bands in boron nitride and graphite. *Phys. Rev. B*, 6 :2477, 1972.
- [147] A. Zunger; A. Katzir; A. Halperin. Optical properties of hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, 13 :5560, 1976.
- [148] J. Robertson. Electronic structure and core exciton of hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, 29 :2131, 1984.
- [149] M. S. Nakhmanson; V. P. Smirnov. *Sov. Phys. Solid State*, 13 :2763, 1972.
- [150] A. Catellani; M. Posternak; A. Baldereschi; H. J. F. Jansen; A. J. Freeman. Electronic interlayer states in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, 32 :6997, 1985.
- [151] A. Catellani; M. Posternak; A. Baldereschi; A. J. Freeman. Bulk and surface electronic structure of hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, 36 :6105, 1987.
- [152] J. Furthmuller; J. Hafner; G. Kresse. *Ab initio* calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 50 :15606, 1994.
- [153] L. Liu; Y. P. Feng; Z. X. Shen. Structural and electronic properties of h-BN. *Phys. Rev. B*, 68 :104102, 2003.
- [154] Y. N. Xu; W. Y. Ching. Calculation of ground state and optical properties of boron nitrides in hexagonal, cubic, and wurtzite structures. *Phys. Rev. B*, 44 :7787, 1991.
- [155] J. B. MacNaughton; A. Moewes; R. G. Wilks; X. T. Zhou; T. K. Sham; T. Taniguchi; K. Watanabe; C. Y. Chan; W. J. Zhang; I. Bello; S. T. Lee; H. Hofsass. Electronic structure of boron nitride single crystals and films. *Phys. Rev. B*, 72 :195113, 2005.
- [156] V. I. Gravilenko; R. Q. Wu. Linear and nonlinear optical properties of group-III nitrides. *Phys. Rev. B*, 61 :2632, 2000.

- [157] R. Wentzcovitch ; K. J. Chang ; M. L. Cohen. Electronic and structural properties of BN and BP. *Phys. Rev. B*, 34 :1071, 1986.
- [158] L. Hedin. New method for calculating the One-particle Green's Function with application to the electron-gas problem. *Phys. Rev.*, 139 :A796, 1965.
- [159] X. Blase ; A. Rubio ; S. G. Louie ; M. L. Cohen. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Phys. Rev. B*, 51 :6868, 1995.
- [160] X. Blase ; A. Rubio ; S. G. Louie ; M. L. Cohen. Stability and band gap constancy of boron-nitride nanotubes. *Europhys. Lett.*, 28 :335, 1994.
- [161] Brice Arnaud. 2007.
- [162] R. Mamy ; J. Thomas ; G. Jezequel ; J. C. Lemonnier. *J. Phys. (Paris) Lett.*, 42 :473, 1981.
- [163] K. Harigaya. Excitons in hexagonal nanonetwork materials. *Synthetic Metals*, 135 :751, 2003.
- [164] B. Arnaud ; M. Alouani. Local-field and excitonic effects in the calculated optical properties of semiconductors from first-principles. *Phys. Rev. B*, 63 :085208, 2001.
- [165] G. Onida ; L. Reining ; A. Rubio. Electronic excitations : density-functional versus many-body Green's-function approach. *Rev. Mod. Phys.*, 74 :601, 2002.
- [166] A. G. Marinopoulos ; L. Wirtz ; A. Marini ; V. Olevano ; A. Rubio ; L. Reining. Optical absorption and electron energy loss spectra of carbon and boron nitride nanotubes : a first-principles approach. *Appl. Phys. A*, 78 :1157-1167, 2004.
- [167] K. H. Khoo ; M. S. C. Mazzoni ; S. G. Louie. Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields : a giant dc Stark effect. *Phys. Rev. B*, 69 :201401, 2004.
- [168] C. W. Chen ; M. H. Lee ; S. J. Clark. Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field. *Nanotech.*, 15 :1837, 2004.
- [169] G. Y. Guo ; J. C. Lin. Systematic *ab initio* study of the optical properties of BN nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :1654021, 2005.
- [170] J. F. Jia ; H. S. Wu ; H. Jiao. The structure and electronic property of BN nanotube. *Physica B*, 381 :90, 2006.
- [171] S. Larach ; R. E. Shrader. Multiband Luminescence in Boron Nitride. *Phys. Rev.*, 104 :68-73, 1956.
- [172] S. Larach ; R. E. Shrader. Electroluminescence from boron nitride. *Phys. Rev.*, 102 :582, 1956.
- [173] R. Geick ; C. H. Perry ; G. Rupprecht. Normal modes on hexagonal boron nitride. *Phys. Rev.*, 146 :543, 1966.
- [174] H. Akamaru ; A. Onodera ; T. Endo ; O. Mishima. Pressure dependence of the optical-absorption edge of AlN and graphite-type BN. *J. Phys. Chem. Sol.*, 63 :887, 2002.
- [175] V. L. Solozhenko ; A. G. Lazarenko ; J. P. Petitet ; A. V. Kanaev. Bandgap energy-like hexagonal boron nitride. *J. Phys. Chem. Sol.*, 62 :1331, 2001.
- [176] K. Watanabe ; T. Taniguchi ; T. Kuroda ; H. Kanda. Effects of deformation on band-edge luminescence of hexagonal boron nitride single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :141902, 2006.
- [177] K. Watanabe ; T. Taniguchi ; T. Kuroda ; H. Kanda. Band-edge luminescence of deformed hexagonal boron nitride single crystals. *Diamond Relat. Mater.*, 15 :1891, 2006.
- [178] K. Watanabe ; T. Taniguchi ; T. Kuroda ; O. Tsuda ; H. Kanda. Time-resolved photoluminescence in band-edge region of hexagonal boron nitride single crystals. *Diamond Relat. Mater.*, 17 :830, 2008.
- [179] B. Yao ; L. Liu ; W. H. Su ; Z. X. Shen ; L. Liu ; W. X. Sun ; J. Ding. Effects of degree of 3 dimensional order and Fe impurities on photoluminescence of boron nitride. *J. Appl. Phys.*, 96 :1947, 2004.
- [180] V. V. Lopatin ; F. V. Konusov. Energetic states in boron nitride band gap. *J. Phys. Chem. Sol.*, 53 :847, 1992.
- [181] B. Yao ; Z. X. Shen ; L. Liu ; W. H. Su. Strong deep blue photoluminescence of mesohexagonal boron nitride. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 16 :2181, 2004.
- [182] A. Kanaev ; J. P. Petitet ; L. Museur ; V. Marine ; V. L. Solozhenko ; V. Zafropoulos. Femtosecond and ultraviolet laser irradiation of graphite-like hexagonal boron nitride. *J. Appl. Phys.*, 96 :4483, 2004.
- [183] L. Museur ; D. Anglos ; J. P. Petitet ; J. P. Michel ; A. K. Kanaev. Photoluminescence of hexagonal boron nitride : effect of surface oxidation under UV laser irradiation. *J. Lumin.*, 127 :595, 2007.
- [184] R. Arenal ; O. Stéphan ; M. Kociak ; D. Taverna ; A. Loiseau ; C. Colliex. Electron Energy Loss Spectroscopy Measurement of the Optical Gaps on Individual Boron Nitride Single-Walled and Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :127601, 2005.
- [185] J. S. Lauret ; R. Arenal ; F. Ducastelle ; A. Loiseau ; M. Cau ; B. Attal-Trétout ; E. Rosencher ; L. Goux-Capes. Optical Transitions in Single-Wall Boron Nitride Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :0374051, 2005.
- [186] Z. Remes ; M. Nesladek ; K. Haenen ; K. Watanabe ; T. Taniguchi. The optical absorption and photoconductivity spectra of hexagonal boron nitride single crystals. *phys. stat. sol. (a)*, 11 :2229, 2005.
- [187] C. Tarrío ; S. E. Schnatterly. Interband transitions, plasmons, and dispersion in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, 40 :7852, 1989.
- [188] B. Rafferty ; L. M. Brown. Direct and indirect transitions in the region of the band gap using electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 58 :10337, 1998.
- [189] B. Berzina ; L. Trinkler ; V. Korsak ; R. Krut'ohvostov ; D. L. Carroll ; K. B. Ucer ; R. T. Williams. Exciton luminescence of boron nitride nanotubes and nano-arches. *phys. stat. sol. (b)*, 243 :3840, 2006.
- [190] H. Chen ; Y. Chen ; Y. Liu ; C.-N. Xu ; J. S. Williams. Light emission and excitonic effect of boron nitride nanotubes observed by photoluminescent spectra. *Opt. Mater.*, 29 :1295, 2007.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [191] R. Czerw; S. Webster; D. L. Carroll; S. M. C. Vieira; P. R. Birkett; C. A. Rego; S. Roth. Tunneling microscopy and spectroscopy of multiwalled boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :1617, 2003.
- [192] J. Wang; V. K. Kayastha; Y. K. Yap; Z. Fan; J. G. Lu; Z. Pan; I. N. Ivanov; A. A. Puzos; D. B. Geohegan. Low temperature growth of boron nitride on substrates. *NanoLett.*, 5 :2528, 2005.
- [193] W. Q. Han; H. G. Yu; C. Zhi; J. Wang; Z. Liu; T. Sekiguchi; Y. Bando. Isotope effect on band gap and radiative transitions properties of boron nitride nanotubes. *NanoLett.*, 8 :491, 2008.
- [194] T. Oku; N. Koi; K. Suganuma. Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes. *J. Phys. Chem. Sol.*, in press, 2008.
- [195] H. Kitahara; T. Oku. Nanostructures and electronic properties of carbon and boron nitride nanocapsules. *J. Ceram. Proc. Research*, 5 :89, 2004.
- [196] Y.-C. Zhu; Y. Bando; D.-Y. Xue; T. Sekiguchi; D. Golberg; F.-F. Xu; W.-L. Liu. New boron nitride whiskers : showing strong ultraviolet and visible light luminescence. *J. Phys. Chem. B*, 108 :6193, 2004.
- [197] N. Koi; T. Oku; I. Narita; K. Suganuma. Synthesis of huge boron nitride cages. *Diamond Relat. Mater.*, 14 :1190, 2005.
- [198] M. Kociak. Introduction à la microscopie électronique. *Collection SFN*, 8 :61, 2007.
- [199] Jeanne Ayache; Michael Walls. Formation permanente du CNRS : microscopie électronique en transmission, Octobre-Novembre 2005.
- [200] Benoît Cardin Saint-antoine. Etude des propriétés optiques des nanotubes de nitrure de bore. Stage de master, Ecole Polytechnique, 2002.
- [201] P. Jaffrennou; F. Donatini; J. Barjon; J.-S. Lauret; A. Maguer; B. Attal-Trétout; F. Ducastelle; A. Loiseau. Cathodoluminescence imaging and spectroscopy on a single multiwall boron nitride nanotube. *Chem. Phys. Lett.*, 442 :372, 2007.
- [202] M. J. O'Connell; S. M. Bachilo; C. B. Huffman; V. C. Moore; M. S. Strano; E. H. Haroz; K. L. Rialon; P. J. Boul; W. H. Noo; C. Kittrell; J. Ma; R. H. Hauge; R. B. Weisman; R. E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297 :593, 2002.
- [203] F. Wang; G. Dukovic; L. E. Brus; T. F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308 :838, 2005.
- [204] G. Zimmerer. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 308 :178, 1991.
- [205] S. Bernard; F. Chassagneux; M.-P. Berthet; D. Cornu; P. Miele. Crystallinity, Crystalline Quality, and Microstructural Ordering in Boron Nitride Fibers. *J. Am. Chem. Soc.*, 88 :1607, 2005.
- [206] S. Alkoy; C. Toy; T. Gonul; A. Tekin. Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 :1415, 1997.
- [207] O. J. Guentert; R. L. Mozzi. X-ray study of preferred orientation in pyrolytic boron nitride. *Nature*, 193 :570, 1962.
- [208] Z. Q. Li; C. J. Lu; Z. P. Xia; Y. Zhou; Z. Luo. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*, 45 :1686, 2007.
- [209] P. Bernier; S. Lefrant. *Le carbone dans tous ses états*. Gordon and Breach Science Publishers, 2006.
- [210] M. A. Reshchikov; H. Morkoc. Luminescence properties of defects in GaN. *J. Appl. Phys.*, 97 :061301, 2005.
- [211] X. B. Zhang; T. Taliércio; S. Kolliakos; P. Lefebvre. Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III-nitride semiconductors. *J. Phys. : Cond. Matter.*, 13 :7053, 2001.
- [212] J. Serrano; A. Bosak; R. Arenal; M. Krisch; K. Watanabe; T. Taniguchi; H. Kanda; A. Rubio; L. Wirtz. Vibrational properties of hexagonal boron nitride : inelastic X-ray scattering and *ab initio* calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :095503, 2007.
- [213] A. T. Collins; P. M. Spear. Optical studies of the 5RL centre in diamond. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 19 :6845, 1986.
- [214] D. C. Reynolds; D. N. Talwar; M. O. Manasreh; C. E. Stutz. Phonon coupling associated with free-to-bound and bound-to-bound transitions in GaAs layers grown by molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. B*, 47 :13304, 1993.
- [215] M. K. Nissen; T. Steiner; D. J. S. Beckett; M. L. W. Thewalt. Photoluminescence transitions of the deep EL2 defect in gallium arsenide. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :2282, 1990.
- [216] D. G. Thomas; J. J. Hopfield. Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide. *Phys. Rev.*, 150 :680, 1965.
- [217] A. Marletta; F. E. G. Guimaraes; R. M. Faria. Line shape of emission spectra of the luminescent polymer Poly(p-phenylene vinylene). *Braz. J. Phys.*, 32, 2002.
- [218] K. Huang; A. Rhys. *Proc. R. Soc.*, 204 :406, 1950.
- [219] A. M. Stoneham. *Theory of defects in solids*. Oxford Classic Texts, 1975.
- [220] L. Museur; A. Kanaev. Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride. *Soumis à Phys. Rev. B*, 2008.
- [221] M. G. Silly; P. Jaffrennou; J. Barjon; J.-S. Lauret; F. Ducastelle; A. Loiseau; E. Obraztsova; B. Attal-Trétout; E. Rosencher. Luminescence properties of hexagonal boron nitride : cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements. *Phys. Rev. B*, 75 :085205, 2007.
- [222] C. Manfredotti; R. Cossio; A. Lo Giudice; E. Vittone; F. Fizzotti. Vibronic spectrum of c-BN measured with cathodoluminescence. *Phys. Rev. B*, 74 :155204, 2006.
- [223] P. Jaffrennou; J. Barjon; J. S. Lauret; B. Attal-Trétout; F. Ducastelle; A. Loiseau. Origin of the excitonic recombinations in hexagonal boron nitride by spatially resolved cathodoluminescence spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 102 :116102, 2007.

- [224] F. Bertram; F. Forster; J. Christen; N. Oleynik; A. Dadgar; A. Krost. Microscopic spatial distribution of bound excitons in high-quality ZnO. *J. Cryst. Growth*, 272 :785, 2004.
- [225] T. Mitsui; N. Yamamoto; T. Tadokoro; S. I. Ohta. Cathodoluminescence image of defects and luminescence centers in ZnS/GaAs(100). *J. Appl. Phys.*, 80 :6972, 1996.
- [226] X. L. Sun; S. H. Goss; L. J. Brillson; D. C. Look; R. J. Molnar. Depth-dependent investigation of defects and impurity doping in GaN/sapphire using scanning electron microscopy and cathodoluminescence spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 91 :6729, 2002.
- [227] S. O. Kucheyev; M. Toth; M. R. Phillips; J. S. Williams; C. Jagadish. Effects of excitation density on cathodoluminescence from GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :2154, 2001.
- [228] T. Schmidt; K. Lischka; W. Zulehner. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 45 :8989, 1992.
- [229] C. Klingshirn; R. Hauschild; J. Fallert; H. Kalt. Room-temperature stimulated emission of ZnO : Alternatives to excitonic lasing. *Phys. Rev. B*, 75 :115203, 2007.
- [230] M. Merano; S. Sonderegger; A. Crottini; S. Collin; P. Renucci; E. Pelucchi; A. Malko; M. H. Baier; E. Kapon; B. Deveaud; J.-D. Ganière. Probing carrier dynamics in nanostructures by picosecond cathodoluminescence. *Nature*, 438 :479, 2005.
- [231] K. Takiyama; M. I. Abd-Elrahman; T. Fujita; T. Oda. Photoluminescence and decay kinetics of indirect free excitons in diamonds under the near-resonant laser excitation. *Sol. St. Comm.*, 99 :793, 1999.
- [232] Cyrielle Roquelet. Propriétés optoélectroniques des nanotubes de BN. Stage de master.
- [233] J. J. Hopfield; P. J. Dean; D. G. Thomas. Interference between intermediate states in the optical properties of Nitrogen-doped Gallium Phospide. *Phys. Rev.*, 158 :748, 1967.
- [234] H. Mariette. Picosecond spectroscopy in III-V compounds and alloy semiconductors. *Physica B*, 146 :286, 1987.
- [235] U. Asaf; I. T. Steinberger. Photoconductivity and electron transport parameters in liquid and solid xenon. *Phys. Rev. B*, 10 :4464, 1974.
- [236] R. H. Stulen; G. Ascarelli. Temperature dependence of the photoconductivity and photoluminescence spectra of AgCl. *Phys. Rev. B*, 15 :1161, 1977.
- [237] M. Sidor. Intrinsic photoconductivity of RbI. *Phys. Rev. B*, 163 :873, 1967.
- [238] C. A. Leatherdale; C. R. Kagan; N. Y. Morgan; S. A. Empedocles; M. A. Kastner; M. G. Bawendi. Photoconductivity in CdSe quantum dots solids. *Phys. Rev. B*, 62 :2669, 2000.
- [239] D. Golberg; M. Mitome; Y. Bando; C. C. Tang; C. Y. Zhi. Multi-walled boron nitride nanotubes composed of divers cross-section and helix type shells. *Appl. Phys. A*, 88 :347, 2007.
- [240] M. Bechelany; S. Bernard; A. Brioude; D. Cornu; P. Stadelman; C. Charcosset; K. Fiatty; P. Miele. Synthesis of boron nitride nanotubes by a template-assisted polymer thermolysis process. *J. Phys. Chem. C*, 111 :13378, 2007.
- [241] P. Jaffrennou; J. Barjon; J.-S. Lauret; A. Maguer; D. Golberg; B. Attal-Trétout; F. Ducastelle; A. Loiseau. Optical properties of multiwall boron nitride nanotubes. *phys. stat. sol. (b)*, 244 :4147, 2007.
- [242] J.-S. Lauret; C. Voisin; G. Cassabois; C. Delalande; Ph. Roussignol; O. Jost; L. Capes. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :057404, 2003.
- [243] T. J. McDonald; C. Engtrakul; M. Jones; G. Rumbles; M. J. Heben. Kinetics of PL quenching during single-walled carbon nanotube rebundling and diameter-dependent surfactant interactions. *J. Phys. Chem. B*, 110 :25339, 2006.
- [244] A. Hartschuh; H. N. Pedrosa; L. Novotny; T. D. Krauss. Simultaneous fluorescence and Raman scattering from single carbon nanotubes. *Science*, 301 :1354, 2003.
- [245] J. Lefebvre; Y. Homma; P. Finnie. Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :217401, 2003.
- [246] M. Ishigami; J. D. Sau; A. Aloni; M. L. Cohen; A. Zettl. Observation of the giant Stark effect in boron-nitride nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :056804, 2005.
- [247] M. Ishigami; J. D. Sau; A. Aloni; M. L. Cohen; A. Zettl. Symmetry breaking in boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :176804, 2006.
- [248] O. Ambacher; R. Dimitrov; M. Stutzmann; B. E. Foutz; M. J. Murphy; J. A. Smart; J. R. Shealy; N. G. Weimann; K. Chu; M. Chumbes; B. Green; A. J. Sierakowski; W. J. Schaff; L. F. Eastman. Role of spontaneous and piezoelectric polarization induced effects in group-III nitride based heterostructures and devices. *phys. stat. sol. (b)*, 216 :381, 1999.
- [249] R. T. Senger; K. K. Bajaj. Optical properties of confined polaronic excitons in spherical ionic quantum dots. *Phys. Rev. B*, 68 :045313, 2003.