

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 564 :
PHYSIQUE EN ÎLE-DE-FRANCE

Laboratoire de Physique des Solides

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Romain Bourrellier

Luminescence at Defects in h-BN: Excitons at Stacking Faults
and Single Photon Emitters

Date de soutenance : 28/10/2014

Composition du jury

Directeur de thèse :

Odile Stéphan

Professeur (Université Paris Sud)

Rapporteurs :

Quentin Ramasse

Professeur (Université de Liverpool)

Jürgen Christen

Professeur (Université de Magdeburg)

Examineurs :

Alberto Zobelli

Maître de Conférence (Université Paris Sud)

Bernard Gil

Directeur de recherche (Université Montpellier)

Jean-François Roch

Directeur de laboratoire (Université Paris Sud)

TABLE OF CONTENTS

1	Resumé Français	3
1.1	Faute d'Empilement	8
1.2	Emission au milieu du gap	11

RESUMÉ FRANÇAIS

Les matériaux semi-conducteurs sont étudiés depuis cinquante ans dans les milieux académique et industriel. Cette recherche intensive a mené à de nombreuses applications des semi-conducteurs III-V dans le domaine de l'optoélectronique telle que les LED, qui sont des sources de lumière très brillantes basées sur des alliages d'AlGaN et InGaN. Cependant, la recherche sur cette classe de matériaux est relativement récente, et beaucoup de questions restent ouvertes. Celles-ci peuvent être principalement attribuées au processus très complexe nécessaire pour synthétiser les nitrures III-V et pour contrôler leur cristallinité. C'est le cas par exemple de GaN, le nitrure le plus couramment utilisé, qui se décompose libérant le N_2 avant de fondre. Les méthodes de synthèse habituelles ne peuvent alors pas être utilisées, et de nouveaux procédés impliquant une haute pression et une haute température devaient être développées. La production de cristaux de haute qualité n'est cependant pas encore totalement maîtrisée et les échantillons peuvent avoir une densité de défauts élevée, affectant leur comportement optique. D'un autre côté, les propriétés optiques peuvent également être délibérément mises au point par la réalisation de structures de dimensions réduites. Pour atteindre une compréhension en profondeur des propriétés optiques ultimes des matériaux semi-conducteurs, il est essentiel d'être en mesure de corrélérer à l'échelle atomique la réponse optique et la structure. Les méthodes optiques traditionnelles sont limitées par la diffraction et elles ne peuvent fournir que des informations générales à une échelle micrométrique. La résolution spatiale nécessaire pour l'étude des défauts dans les semi-conducteurs peut être obtenue par des techniques de microscopie électronique à trans-

mission. La microscopie électronique peut être combinée avec différentes techniques spectroscopiques et donc, en plus de la topologie du système étudié, plusieurs propriétés physiques peuvent devenir accessibles. L'utilisation d'une sonde d'électrons focalisée dans un microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission à balayage (STEM) permet d'explorer la réponse optique à l'échelle nanométrique. Grâce à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope STEM, il est possible de mapper l'absorption de plasmon dans la plage visible sur des nanoparticules individuelles. Les phénomènes de recombinaison peuvent également être explorés par l'acquisition de signaux de cathodoluminescence. Par rapport à l'absorption, les pics de luminescence sont intrinsèquement plus nets et peuvent donc fournir des informations plus précises sur les propriétés optiques et / ou électroniques du matériau d'intérêt. En particulier, la Cathodoluminescence (CL) a été massivement utilisée pour l'étude d'hétéro-structures et de leurs défauts optiques actifs, avec récemment l'accent mis sur III-nitrides. C'est le cas pour des hétéro-structures telles que les puits ou fils quantiques et pour des défauts tels que ceux d'empilement ou des dislocations. En plus de la haute résolution spatiale, la cathodoluminescence présente également l'avantage fondamental de pouvoir exciter des états d'énergie élevés où les techniques optiques auraient besoin de laser à courte longueur d'onde. La capacité de la CL à accéder aux UV et la gamme UV lointain est par conséquent uniquement limitée par la chaîne optique de la collection et le spectromètre.

Les rayonnements les plus énergétiques pouvant se propager dans l'air sans atténuation significative sont dans la région UV lointain (4.4 à 6.3 eV). Il existe un grand intérêt technologique pour des dispositifs d'émission de lumière efficaces à cette gamme d'énergie notamment dans des applications de stérilisation microbienne d'outils de chirurgie. Les inconvénients bien connus des lampes UV standard (mauvaise durée de vie, puissances de sorties limitées, les risques chimiques) ont fourni une importante motivation pour rechercher une solide alternative. Les nitrides III-V sont actuellement parmi les candidats les plus prometteurs en tant que sources

optiques dans cette gamme d'énergie. Les LED fonctionnant avec l'AlN émettant à 5,9 eV ont déjà été construites, cependant leur faible efficacité et leur densité élevées de défauts limitent fortement leur potentiel technologique. Dans les dernières années, le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est apparu parmi les nitrures III-V comme un autre candidat prometteur pour des applications optoélectroniques dans la région UV lointain. Des LED à base de BN pourraient ne pas être réalistes en raison de la difficulté à introduire des dopants peu profonds dans le système. Cependant, un système efficace de production de la lumière UV utilisant le BN comme source a été récemment obtenu à l'aide d'électrons accélérés en tant que source de pompage.

Le BN est un matériau synthétique dont la production massive sous forme de poudre micrométrique a été effectuée dans les années 1960. Les cristaux macroscopiques ont été synthétisés avec succès qu'en 2004 à travers un processus complexe qui fait intervenir de hautes températures et des pressions élevées. Alors que les autres nitrures cristallisent dans une forme wurtzite, le BN sous sa forme la plus stable a une structure hexagonale avec des orbitales atomiques dans un état d'hybridation sp^2 . Le h-BN a donc de fortes analogies structurelles avec le graphite et les mêmes similitudes peuvent être trouvées dans ses dérivées

Dans les trente dernières années, un grand nombre de nano-formes, dérivé du carbone, a été synthétisé après la découverte en 1985 des fullerènes ou en 1991 des nanotubes de carbone. Cela a conduit à de nombreuses applications technologiques telles que les capteurs de gaz, canon à électrons, transistors, batterie Li-ion et matériau composite. Plus récemment, l'isolement des feuillets de graphène en 2004 et la preuve expérimentale de leurs propriétés électroniques uniques ont été consacrés par le prix Nobel de physique en 2010. Le nitrure de bore a suivi une évolution proche de celle du graphite. Des nano-formes semblables à celles du carbone ont été obtenues avec un léger retard. La stabilité des nanotubes de BN a été prédite en 1994 et les premières preuves expérimentales ont été signalées en 1995. La première monocouche h-BN a été isolée en 2008 par exfoliation de cristaux macroscopiques. Comme pour les autres composés III-V

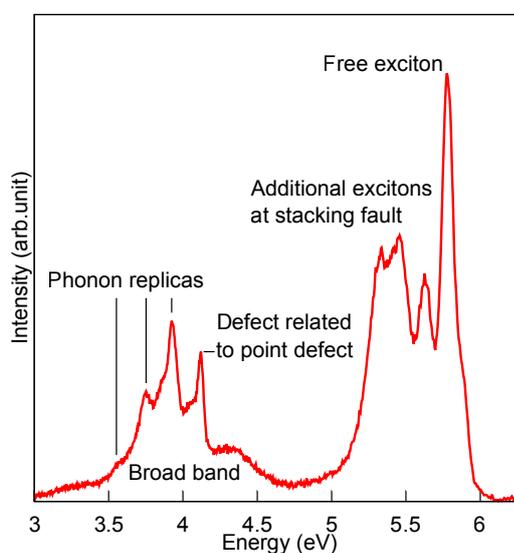


Figure 1.1: Spectre complet de cathodoluminescence obtenue sur un feuillet de h-BN. Deux parties sont bien distinctes, une partie à haute énergie et une partie à basse énergie au milieu du gap.

tels que le phosphate de bore ou de l'arséniure de bore, le BN et ces nanoformes dérivées sont des semi-conducteurs à gap indirects. Le grand gap du h-BN (6,8 eV) ne permet aucune application électronique, sauf comme substrats pour le graphène.

Des travaux théoriques et expérimentaux ont montré que le spectre d'émission du h-BN est dominé par un fort exciton de Frenkel à 5,75 qui le rend très intéressant pour des applications optiques dans le domaine de l'UV. Cependant, ce pic unique n'apparaît que dans des monocristaux parfaits qui, comme nous l'avons vu précédemment, peuvent être obtenus que dans un nombre limité à travers des processus de synthèse à haute température et haute pression. Des échantillons plus communs de h-BN présentent un spectre d'émission plus complexe, avec une série de pics d'émissions étroites à proximité de la raie principale de l'exciton entre 5.3 et 5.9 eV. Une large émission supplémentaire se produit au sein de la bande électronique, dans la gamme de 3.2 à 4.5 eV sur laquelle une série de trois pics nets peuvent être superposés en fonction de la pureté de l'échantillon de BN (Fig.1.1).

Ces caractéristiques spectrales indiquent que les défauts ont un rôle fondamental dans le comportement optique ultime du h-BN. Dans les dernières années, la structure des défauts ponctuels dans les matériaux de BN a été largement étudiée par microscopie électronique à transmission à haute résolution. Il a par exemple été montré que les lacunes apparaissent principalement dans le sous-réseau de bore et de ces points les défauts triangulaires plus grands peuvent être cultivés, il a été aussi montré que des bicouches forment des nano-arcs aux bords, que les joints de grains dans le BN monocouche peuvent avoir des configurations complexes non hexagonales, et que des défauts d'empilement peuvent se produire dans des flakes exfolier par voie chimique. Alors que nombre de travaux portent sur la structure des défauts, leurs relations avec le spectre d'émission complexe du h-BN sont encore largement indéterminées. En effet, jusqu'à présent, aucune étude combinant des mesures optiques et des analyses structurales à l'échelle atomique n'a été signalée. L'objectif de ce travail de thèse a consisté à combler ce manque de connaissances et à fournir un nouveau regard sur le comportement optique des systèmes basés sur BN. Pour atteindre ce but, une approche originale a été adoptée combinant une nouvelle technique de cathodoluminescence résolue à l'échelle nanométrique ; une caractérisation structurale à haute résolution par microscopie électronique à transmission, combinée à des simulations de spectroscopie à l'état de l'art. En outre, la capacité de résoudre les propriétés optiques des matériaux à l'échelle atomique, la CL a été combinée avec une technique interférométrique donnant accès à la nature quantique de pics d'émission spécifique. Ceci a montré que certains défauts de nitrure de bore peuvent être utilisés comme des émetteurs de photons uniques dans la plage spectrale UV.

Au cours de mon travail j'ai développé et mis en place différentes techniques de synthèse d'échantillons de h-BN adaptées à la microscopie électronique (c'est-à-dire relativement minces <10 couches) et complètement propre de toute contamination. Ces techniques consistent à exfolier des monocristaux parfaits ou des poudres micrométriques. Les techniques les plus connues telles que l'exfoliation mécanique ou chimique ainsi que la

technique dite d'annodic bonding vont être utilisées et adaptées à notre matériau durant cette thèse. Les échantillons ont également été traités par recuit thermique sous atmosphère réductrice à 500 °C. Cela permet un nettoyage complet de la surface des échantillons ensuite caractérisés par MET.

1.1 Faute d'Empilement

Le nitrure de bore hexagonal est un matériau luminescent très intense dans l'UV, son spectre d'émission est dominé par une émission excitonique à 5,75 eV. Des pics supplémentaires apparaissent à plus basse énergie, dans la région d'énergie 5-6 eV. L'origine de ces motifs supplémentaires d'émissions est encore controversée et elle a été attribuée à la présence de défauts structuraux non identifiés dans les feuillets. Pour comprendre l'origine de ces émissions additionnelles, nous allons utiliser notre système de cathodoluminescence intégré à un microscope électronique à balayage à transmission permettant de collecter des spectres de cathodoluminescence avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. Ce système permet d'enregistrer des images hyper-spectrales, c'est-à-dire des images dans lesquelles à chaque pixel un spectre complet de CL est enregistré (Fig.1.2).

La carte de cathodoluminescence pour les pics d'émission additionnels présente une forte anisotropie. Ils semblent localisés le long de ligne visible sur les images HADF, comme le montre l'image. L'intégralité des pics additionnels à hautes énergies présente des cartes d'émission très différente avec des localisations différentes. Les études de CL ont aussi démontré que sur des feuillets très minces il est possible de collecter uniquement l'émission du système parfait avec un pic unique à 5.75 eV mais aussi de collecter les contributions des pics additionnels uniquement lorsqu'on place la sonde sur une zone défectueuse (Fig.1.3).

Pour bien comprendre l'origine de ces émissions additionnelles, nous devons caractériser ces lignes. La microscopie à haute résolution nous a permis d'identifier ces lignes comme des plis dans nos échantillons. Ces

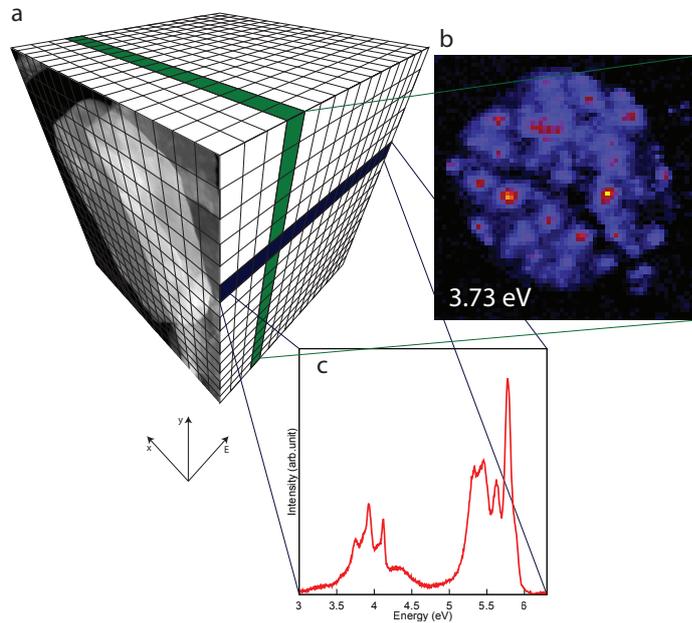


Figure 1.2: **a** Schéma d'une image hyper-spectrale. **b** Image filtré extraite à une longueur d'onde précise. **c** Spectre complet de cathodoluminescence extrait a un pixel.

plis induisent, par différents opérateurs de symétrie, des changements dans l'empilement du système comme présenté dans le schéma. Par analogie avec les nanotubes multi parois de BN nous assumons que les plis facettent. Au niveau des facettes il y a une compétition pour minimiser l'énergie du système, entre l'empilement du système et la courbure (Fig.1.4).

En combinant cette étude à des simulations d'émissions excitoniques dans les différentes configurations d'empilements du h-BN caractérisé, il a été possible d'attribuer à chaque pic d'émission additionnel, un défaut d'empilement particulier. Chaque empilement différents génère une émission excitonique à une énergie bien définie et différentes pour chaque empilement. Ces énergies apparaissent très proches des valeurs observés expérimentalement et donc il est possible d'associer à chacun de ces pics additionnels une origine structural bien identifié comme étant un empilement spécifique du système. Ces résultats ont ensuite été transposés au nanotube de nitrure de bore qui présente des émissions à la même én-

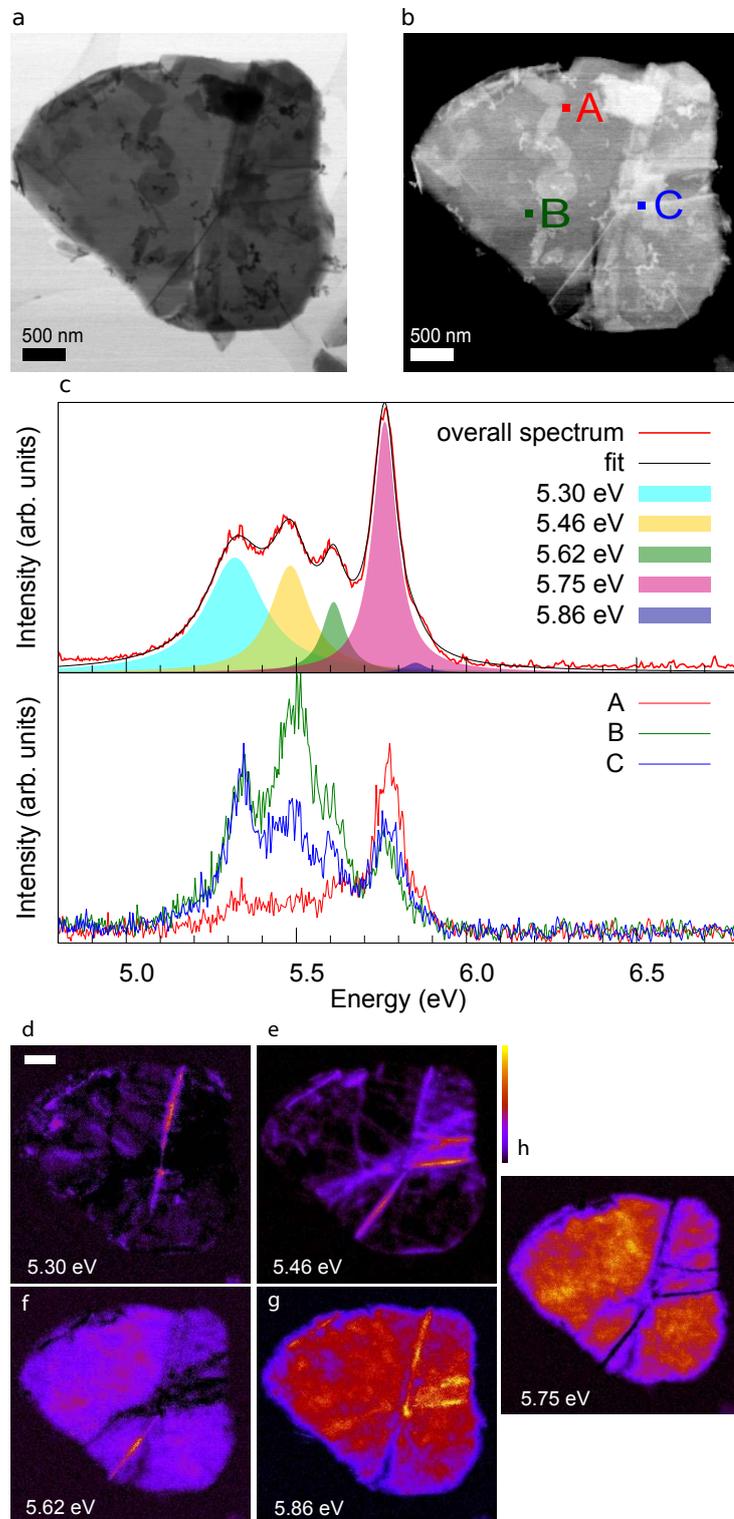


Figure 1.3: *a* image champs claire *b* et champs sombre d'un feuillet de h-BN. *c* Spectre global et spectre spécifique extrait à des positions précise indiquer sur l'image *b*. *d-h* Carte d'intensité de chaque pic additionnels. L'intensité est normalisé indépendamment sur chaque carte sur la base du pixel le plus intense.

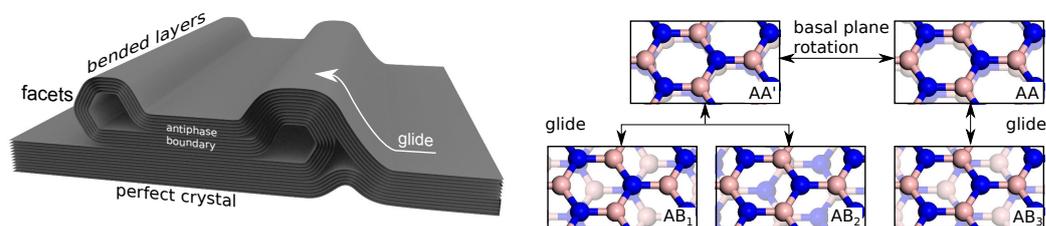


Figure 1.4: **Gauche.** Modèle du double pli caractérisé dans les cristaux de h-BN. **A** différent endroit des domaines en antiphase et des translation se produisent **Droite.** Différentes configurations d'empilement qui peuvent être générées aux plis.

ergie. Cela permet de supposer que les défauts d'empilement jouent aussi un rôle dans les propriétés optique de ce matériau.

1.2 Emission au milieu du gap

Dans la dernière partie de cette thèse, j'ai caractérisé l'origine de l'émission additionnelle dans le milieu du gap entre 3 et 4.5 eV. Comme présenté sur la figure, toutes ces émissions apparaissent comme extrêmement localisées spatialement. Les tailles des spots d'émissions sont typiquement d'environ 100 nm. Ces pics qui affichent aussi une émission localisée spatialement pourraient être reliés en considérant la diffusion des porteurs de charges dans le système comme étant associé à des défauts uniques dans le système (Fig.1.5).

L'émission appelée "Broad band" a été caractérisée comme étant associée à des défauts générés par irradiation du faisceau électronique dans le microscope. En effet ce pic d'émission voit son intensité croître lors d'une irradiation prolongée au même endroit. Les défauts générés par le faisceau du microscope sont en général des défauts dits triangulaire correspondant à l'éjection d'atome du système (préférentiellement le bore).

La série de trois pics étroitement séparés par une énergie constante de 189 meV a déjà été caractérisée comme étant des répliques phononiques. De précédents travaux ont déjà mis en avant que des recuits sous oxygène avaient pour effet d'augmenter l'intensité d'émission de ces pics. Cepen-

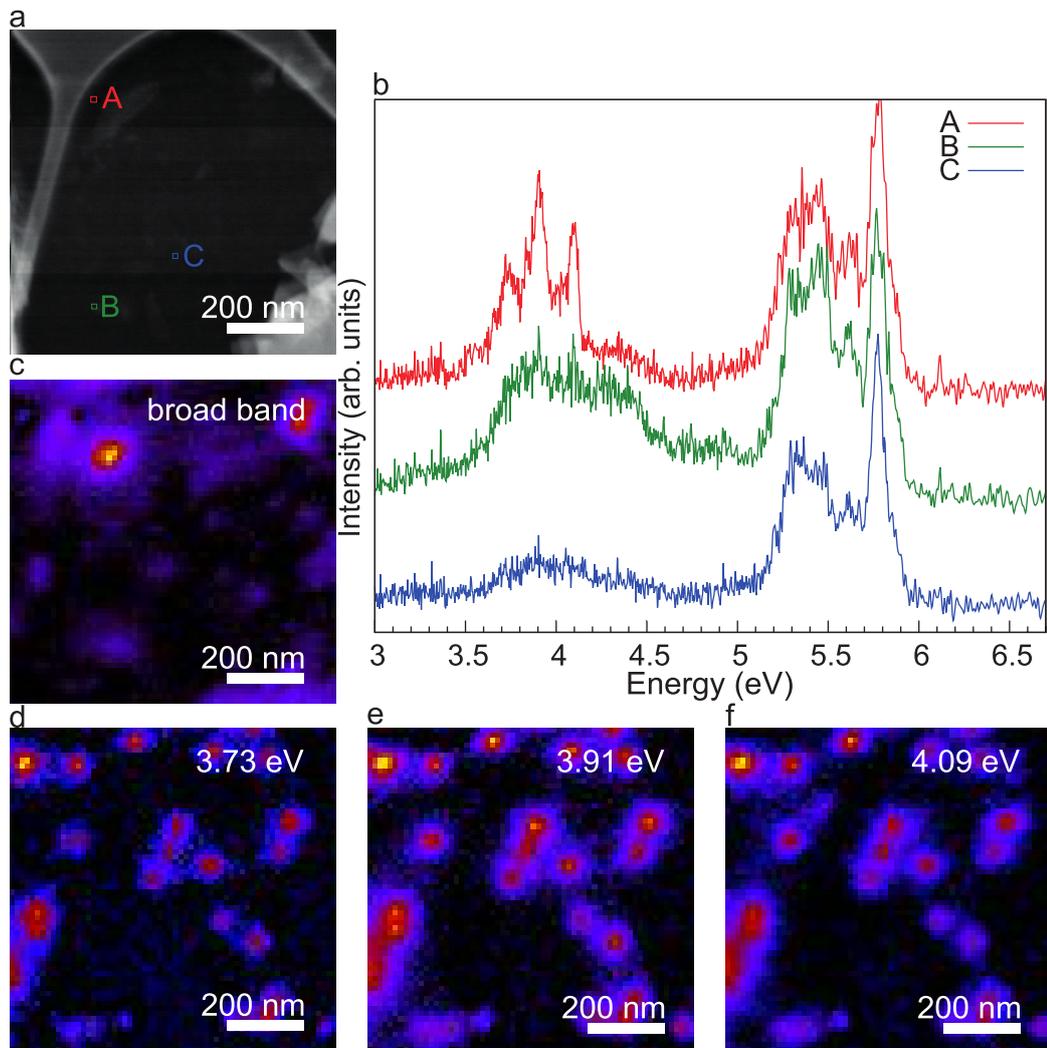


Figure 1.5: *a* Image champ sombre d'un flocon d'*h*-BN. *b* Spectre individuel pris à différentes positions de la sonde présenté sur l'image *a*. *c-f* C. Carte d'intensité de chaque pic additionnels. L'intensité est normalisée indépendamment sur chaque carte sur la base du pixel le plus intense.

dant aucune preuve expérimentale directe n'a été faite entre la présence d'oxygène et cette émission. Dans le cadre de ma thèse j'ai couplé des expériences de perte d'énergie des électrons à la cathodoluminescence pour relier directement la présence d'oxygène avec cette émission. Des expériences complémentaires d'interférométries ont été réalisées dans le cadre de la détermination ou non d'une émission reliée à un défaut unique. Pour réaliser ces expériences, un interféromètre de Hanbury Brown and Twiss a été couplé à notre système de cathodoluminescence afin de pouvoir exciter un seul défaut et de caractériser son caractère quantique. Un tel système permet de mesurer la corrélation entre un temps et l'émission d'un photon. Ce genre d'expérience très bien connu dans le domaine de l'optique permette donc d'identifier des sources de photon unique mais aussi d'avoir accès au temps de vie de l'émission. Dans notre étude nous avons utilisé un filtre optique afin de sélectionner uniquement l'émission que nous voulons caractériser avec notre système d'interférométrie.

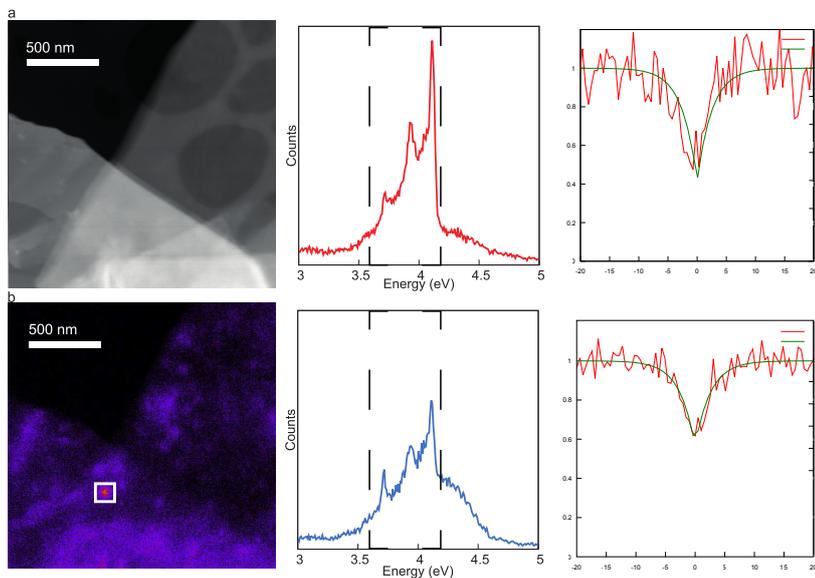


Figure 1.6: *a* Image HADF d'un flocon d'h-BN. *b* Image filtrer *c* Spectre de cathodoluminescence enregistré sur le spot d'émission. *d* Fonction d'auto-corrélation enregistré sur le spot, la courbe présente un creux à délai 0 caractéristique d'une source de photon unique.

Les expériences d'interférométries ont permis, comme le montre l'im-

age, de prouver que cette émission était reliée à un défaut unique mais également que cette émission est une source de photon unique dans l'UV (Fig.1.6). Cette source de photon unique dans le domaine de l'UV apparaît très intéressante pour des applications car le nitrure de bore hexagonal est un matériau relativement peu cher. Les autres sources de photon unique dans le domaine de l'UV sont des systèmes beaucoup plus complexes à réaliser. Cette thèse conclura ensuite sur la possible présence de nombreuses autres sources de photons uniques dans le nitrure de bore hexagonal mais aussi dans un autre polymorphe, le nitrure de bore cubique qui a une structure identique au diamant et qui affiche lui aussi des émissions extrêmement localisées spatialement.

