



HAL
open science

Synthèse par CVD de films de nitrure de bore aux propriétés optimisées pour dispositifs en optoélectronique

Laure Tailpied

► **To cite this version:**

Laure Tailpied. Synthèse par CVD de films de nitrure de bore aux propriétés optimisées pour dispositifs en optoélectronique. Autre [cond-mat.other]. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS125 . tel-04308205

HAL Id: tel-04308205

<https://theses.hal.science/tel-04308205>

Submitted on 27 Nov 2023

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.



Sorbonne Université

École doctorale 397 : Physique et chimie des matériaux

Laboratoire d'Etude des Microstructures

Synthèse par CVD de films de nitrure de bore aux propriétés optimisées pour dispositifs en optoélectronique

Par **Laure Tailpied**

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par **Annick Loiseau**

Encadrée par **Amandine Andrieux-Ledier**

Thèse soutenue le 26 04 2023

Devant un jury composé de :

Franck Vidal	Professeur d'Université, Sorbonne Univ.	Président
Luc Imhoff	Professeur d'Université, Univ. Bourgogne	Rapporteur
Laëtitia Marty	Chargée de recherche, Univ. Grenoble Alpes	Rapporteur
Bérangère Toury	Maitre de conférence, Univ. Lyon 1	Examinatrice
Jean-Manuel Decams	Annealsys	Invité



*All that is gold does not glitter,
Not all those who wander are lost;
The old that is strong does not wither,
Deep roots are not reached by the frost*

J. R. R. Tolkien



Remerciements

Il temps pour moi de remercier toutes les personnes qui ont contribué à faire de ces années de thèse, des années de bonheur, d'apprentissage, de partage mais pas que !

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèses, et pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir autour de ma thèse. Merci aux rapporteurs, Luc Imhoff et Laëtitia Marty, pour leurs remarques constructives sur mon manuscrit, et aux examinateurs, Franck Vidal et Bérangère Toury, pour l'intérêt porté à mon travail.

J'aimerais ensuite remercier mes super encadrantes, Annick et Amandine. Merci de m'avoir fait confiance pour mener cette thèse, et de m'avoir accompagnée pendant toutes les péripéties de ces trois années. Annick, merci d'avoir pris du temps pour moi, et de t'être rendue disponible dès que j'en ai eu besoin. Merci pour nos longues discussions, d'avoir fait l'effort de me comprendre, malgré les *quiproquo* et mon manque de clarté. Merci de m'avoir suivie sur certains thèmes, comme la stabilisation de substrat, même si la thèse prenait une tournure différente de celle que tu attendais. Merci de m'avoir appris à toujours approfondir mes résultats jusqu'au bout, et d'aller chercher la petite bête. Enfin, merci de m'avoir permis de trouver un équilibre entre doute permanent scientifique et affirmation de mes résultats. Merci de m'avoir poussée à me dépasser tous les jours, toujours avec bienveillance. Amandine, merci pour ta présence et ta bonne humeur au quotidien. Merci pour tout ce que tu m'as transmis, tant le savoir-faire technique et académique, que tout les à coté humains. Merci de m'avoir rassurée quand j'avais besoin, de m'avoir donné la motivation, mais aussi de m'avoir appris à me poser et à ne pas bruler les étapes. Merci de m'avoir guidée sur la voie de l'autonomie, avec gentillesse et bienveillance, en respectant mes envies et mes inquiétudes. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir appris à me faire (un peu) plus confiance.

Ensuite, j'aimerais remercier Jean-Manuel et ses collègues de la société Annealsys, pour le soutien technique constant qu'ils nous ont apporté. Jean-Manuel, merci en particulier d'avoir pris le temps de discuter de nos résultats, ce qui nous a permis de les remettre en question, de les approfondir. Merci de m'avoir poussé à gagner en autonomie, surtout sur la gestion de la

machine, qui est un pan de science qui m'était complètement inconnu, et d'avoir été toujours disponible pour transmettre tes connaissances et ton savoir-faire.

J'aimerais également remercier Fred et Jean-Seb. Merci d'avoir pris le temps pour moi tout au long de la thèse. Merci pour les fous-rires les jours de chouquettes à Centrale, à découper ou regarder des échantillons plus ou moins réussis. Merci de m'avoir fait relativiser mes échecs ("Seuls ceux qui ne font rien ne ratent jamais", ou une phrase comme ça, F. Fossard), et les pannes de machine en tout genre. Merci de m'avoir aidé à rattraper mes bêtises, et d'avoir assuré mes arrières dans les manips et les réparations foireuses. Merci de vous être pliés en quatre pour m'aider (littéralement, désolée pour ton dos Fred!). Merci pour nos longues discussions à la cantine, au café ou en manip, à la fois scientifiques et personnelles, qui m'ont permis de m'enrichir. Merci pour votre gentillesse et votre bonne humeur quotidienne!

J'aimerais remercier tous ceux avec qui j'ai pu travailler dans le cadre de ma thèse : Mathieu, Lorenzo, Nelly, Baptiste, Aurélie, Marc, Claude, Pierre, Vincent, Elodie, Maxime, Eva, Ingrid, Sébastien, Étienne et Jules, plus récemment. Merci pour les réunions de travail, le montage de manips et les journées d'essais, parfois très longues et fatigantes (Merci Nelly en particulier), mais toujours dans la bonne humeur. Merci pour le temps que vous m'avez consacré, malgré vos emplois du temps parfois chargés, et pour tous vos conseils. Merci pour chaque petite pierre que vous avez m'avez apporté, à la fois technique et humaine, et qui me permettent de me construire et de me développer en tant que scientifique et personne. Enfin, merci pour la bonne ambiance constante dans laquelle j'ai pu travailler grâce à vous!

J'aimerais remercier tout le LEM pour ces trois années de thèse! Merci à tous pour les pauses café et les fous rires, pour les oreilles compatissantes et attentives, pour les discussions enflammées sur les sujets d'actualités! Merci à Catherine de m'avoir simplifié la vie et d'avoir (un peu) guéri de ma phobie administrative. Promis j'essaie de moins paniquer. Merci pour ton écoute et ta bonne humeur. Merci à Mathieu et Yann, pour votre bienveillance et pour le temps que vous prenez pour vous assurer que nous allons bien, surtout pendant "Le Covid". Merci à Mathieu et Matthieu (ainsi que Fred et Jean-Seb, encore) pour les discussions du matin avant que tout le monde arrive. Merci à Alphonse, de m'avoir accueillie au labo, et pour les discussions scientifiques et cinématographiques en salle café. Merci à Lorenzo, pour tes convictions (notamment climatiques), et les discussions qu'on a pu avoir autour, et qui m'ont été très enrichissantes. Enfin, merci à Riccardo et Hakim, pour avoir mis un peu de foot dans la cafet, Antoine pour les discussions philosophique et Armelle, pour ta bienveillance et les discussions culturelles.

Merci aux autres doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai côtoyé pendant ma thèse, pour la bonne ambiance au travail, et, surtout, entre le travail! Merci pour toutes nos discussions, merci de m'avoir guidée et accompagnée, soutenue et encouragée dans les moments difficiles, et d'avoir partagé mes joies dans les bons moments. Merci pour les fous rires et les situations absurdes, les moments de détente et ceux plus sérieux. Merci donc, dans le désordre, à Alexandre, Cora, Juba, Benoit, Luis, Etienne, Thomas, Grégoire, Sébastien, Abdelhalim, Felix, Matteo, Elisa, Baptiste, Armand, Amhed, Matthieu, Gabriel, Anissa, Godefroy, Romain,

Clément, Valentin, Juliette et Jules. Merci à tous pour vos cadeaux et vos mots lors de ma soutenance. Plus spécialement, merci à Jules, avec qui j'ai découvert les joies (et les difficultés) de l'encadrement. Désolée que tu aies dû essayer les plâtres, mais ravie d'avoir pu travailler avec toi ! Merci pour ta curiosité sans limite, ta gentillesse et ta bonne humeur.

Pour finir, j'ai une pensée pour François, Viviane et Ladislav.

Enfin, j'aimerais remercier ma famille, en particulier mes parents et mes frère et sœur, qui me supportent depuis tout ce temps. En particulier, merci pour la période du confinement, d'avoir accepté de vous adapter pour que tout se passe bien, c'est grâce à vous que j'ai vécu aussi bien cette période. Merci à Micka, de m'avoir soutenue pendant toute la rédaction et plus généralement au quotidien. Promis, je n'écrirai pas que je n'aurais pas réussi ma thèse sans toi, mais ça a été plus simple grâce à toi. Merci d'être là pour moi.

Table des matières

Introduction générale	5
Partie 1 Etat de l'art	9
A Structure, propriétés, applications et sources du nitrure de bore	11
A.1 Structure du nitrure de bore	12
A.1.1 Les formes allotropiques du nitrure de bore	12
A.1.2 Description des différentes phases de nitrure de bore hybridé sp^2	13
A.2 Propriétés du nitrure de bore hybridé sp^2	15
A.2.1 Propriétés mécaniques et chimiques	15
A.2.2 Structure de bande du BN.	15
A.2.3 Propriétés optiques.	16
A.2.4 Propriétés vibrationnelles	18
A.3 Le nitrure de bore, stratégique dans la famille des matériaux 2D	21
A.3.1 Le BN comme substrat de matériaux 2D	22
A.3.2 Le BN comme couche encapsulante	22
A.3.3 Le BN comme couche intermédiaire	23
A.4 Sources et intégration	23
A.4.1 Voies de synthèse	23
A.4.2 Comparaison de cristaux.	24
A.4.3 Manipulation et intégration	26
A.4.4 Performances et limitations des dispositifs à base de cristaux de nitrure de bore	29
B Synthèse de films de nitrure de bore	33
B.1 Méthodes de synthèse	34
B.1.1 Dépôt en couche atomique.	34
B.1.2 Dépôt physique en phase vapeur.	35
B.1.3 Epitaxie par jet moléculaire	36

B.1.4	Dépôt chimique en phase vapeur	37
B.2	État de l'art de la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de nitrure de bore monocouche	39
B.2.1	Synthèse de monocouche de BN sur des substrats interagissant fortement avec le BN	40
B.2.2	Synthèse de monocouche de BN sur des substrats interagissant faiblement avec le BN	42
B.3	Etat de l'art de la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de nitrure de bore multicouches	45
B.3.1	Synthèse de BN multicouches par diffusion à chaud	46
B.3.2	Synthèse de BN multicouches par précipitation	49
B.3.3	Cas particulier du nickel	49
C	Caractérisation, manipulation et intégration des films de nitrure de bore	57
C.1	Caractérisation statistique des films de nitrure de bore	58
C.1.1	Spectroscopie Raman et photoluminescence	58
C.1.2	Diffraction des électrons	59
C.1.3	AFM et ellipsométrie	60
C.2	Manipulation et intégration des films de nitrure de bore dans les dispositifs	60
C.2.1	Intégration directe des films de BN	60
C.2.2	Transferts des films de BN avant intégration	61
C.2.3	Intégration des films de BN après transfert	62
C.3	Performances des dispositifs à base de films de nitrure de bore	63
C.3.1	Pour conserver la mobilité du graphène	63
C.3.2	Dans les jonctions tunnel magnétiques	65
C.4	Objectifs de la thèse	67
	 Partie 2 Résultats	 69
I	Moyens expérimentaux	71
I.1	Bâtis de dépôt CVD	72
I.1.1	LPCVD ONERA	72
I.1.2	LPCVD Annealsys	73
I.1.3	Cycle de dépôt typique	74
I.2	Techniques de manipulation et intégration	75
I.2.1	Transfert par voie liquide	75
I.2.2	Préparation de lame minces	76
I.3	Microscopies	78
I.3.1	Microscopie à force atomique	78
I.3.2	Microscopie électronique à balayage	80
I.3.3	Microscopie électronique en transmission	81

I.4	Spectroscopies optiques	88
I.4.1	Spectroscopie Raman	88
I.4.2	FTIR/s-SNOM.	92
II	Du nickel polycristallin au nickel monocristallin	95
II.1	Rappel des résultats : synthèse de BN sur nickel polycristallin - CVD ONERA .	96
II.2	Synthèse de BN sur nickel polycristallin - CVD Annealsys	99
II.2.1	Conditions de synthèse.	99
II.2.2	Morphologies du BN en fonction de l'orientation du nickel	100
II.2.3	Morphologie et cristallinité à l'échelle nanométrique	104
II.2.4	Topologie et propriétés vibrationnelles après transfert sur SiO ₂ /Si	105
II.2.5	Comparaison avec le BN synthétisé sur la CVD ONERA	108
II.2.6	Conclusion	109
II.3	Évolution vers les substrats de nickel monocristallins	110
II.3.1	Description des substrats Ni(111)/YSZ/Si(111)	111
II.3.2	Recuit simple sous hydrogène	113
II.3.3	Origine des défauts siliciurés et alternatives au simple recuit sous H ₂	115
II.4	Stabilisation du substrat de Ni(111)/YSZ/Si(111) en LP CVD	117
II.4.1	Traitement thermique double étape	117
II.4.2	Simplification	118
II.4.3	Reproductibilité du prétraitement thermique double étape	122
III	Synthèse CVD de films de BN sur Ni(111) à haute température	127
III.1	Synthèse du BN sur Ni(111)/YSZ/Si(111) prétraité	128
III.1.1	Conditions de synthèse.	128
III.1.2	Caractérisation du BN sur nickel	128
III.1.3	Caractérisation à l'échelle nanométrique.	130
III.1.4	Caractérisation du BN après transfert sur SiO ₂ /Si	134
III.1.5	Conclusion	136
III.2	Discussion	137
III.2.1	Validation des pseudosubstrats de Ni(111)	137
III.2.2	Prédictibilité de la séquence d'empilement	139
III.2.3	Difficulté d'acquisition du pic E _{2g} du BN sur nickel.	141
III.2.4	Contradiction entre les résultats Raman et TEM	145
IV	Étude paramétrique de la croissance de BN	149
IV.1	Préambule.	150
IV.2	Nouvelle référence	151
IV.2.1	Caractérisations sur nickel	151
IV.2.2	Caractérisation à l'échelle nanométrique.	152
IV.2.3	Caractérisation après transfert sur SiO ₂ /Si	154
IV.2.4	Conclusion	156

IV.3	Changement du gaz vecteur	156
IV.3.1	Caractérisations sur nickel	156
IV.3.2	Caractérisation à l'échelle nanométrique.	157
IV.3.3	Caractérisation après transfert sur SiO ₂ /Si	158
IV.3.4	Conclusion	160
IV.4	Changement de l'épaisseur de nickel	160
IV.4.1	Caractérisations sur nickel	160
IV.4.2	Caractérisation à l'échelle nanométrique.	161
IV.4.3	Caractérisation après transfert sur SiO ₂ /Si	162
IV.4.4	Conclusion	164
IV.5	Discussion sur l'impact des paramètres de synthèse	164
IV.5.1	Contrôle de l'épaisseur	164
IV.5.2	Mécanisme de croissance.	164
IV.6	Synthèse de BN basse température	165
IV.6.1	Problématique	165
IV.6.2	Choix des conditions de synthèse	166
IV.6.3	Caractérisation du BN	168
IV.6.4	Conclusions	174
	Conclusions et perspectives	177
	Bibliographie	184
1	Notations dans le r-BN	219
2	Mesure de la conductivité du graphène	221
3	Caractérisation des substrats monocristallins par XPS	223
4	Analyse des contaminations des bords des échantillons monocristallin	225
5	Analyses des particules sur les films de BN	227
6	Fabrications de dispositifs TLM sur BN sur Ni(111)	229
6.1	Méthode de fabrication de dispositifs TLM et croix de Hall	229
6.2	Caractérisation des dispositifs fabriqués	231

Introduction générale

Dans un contexte mondial de changement climatique accéléré, de nombreux défis technologiques doivent être relevés : produire de l'énergie décarbonée, stocker cette énergie et réduire la consommation de la société. Il est donc nécessaire de développer des technologies plus efficaces qui consomment moins, à la fois en terme de ressources et d'énergie. Dans ce contexte, la famille des matériaux bidimensionnels (2D) peut avoir un rôle crucial à jouer.

Ces matériaux sont des matériaux lamellaires, constitués de plans atomiques liés entre eux par des liaisons faibles de Van der Waals. Le plus connu d'entre eux, le graphène, est isolé pour la première fois en 2004, par Novoselov *et al.* par exfoliation mécanique de graphite, le constituant de nos mines de crayon [1]. Ce matériau possède une excellente conductivité électronique intrinsèque, il est très résistant et léger puisque d'épaisseur atomique. Il a donc trouvé rapidement de nombreuses applications, de l'électronique flexible à la production d'électricité solaire en passant par la filtration de l'eau [2–4]. Depuis, la famille des matériaux 2D s'est élargie à de nombreux matériaux semi-conducteurs (MoS_2 , WS_2 , phosphore noir...), comme illustré en Figure 1 [5], mais également de nouveaux matériaux magnétiques (CrI_3 , Fe_3GeTe_2 ...) [6]. Ces matériaux 2D peuvent être empilés (comme des éléments de Lego) pour former ce qu'on appelle des hétérostructures de Van der Waals [7,8]. Cette combinaison de matériaux modifie leurs propriétés, ce qui élargit encore le champ des applications possibles.

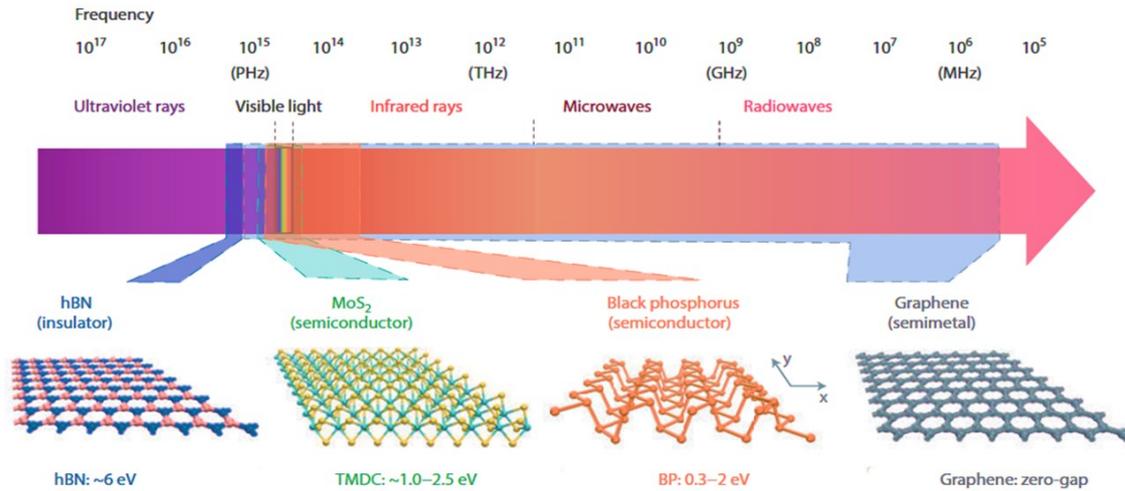


Figure 1 – Exemples de matériaux 2D utilisés pour leurs propriétés optiques, ainsi que les gammes du spectre électromagnétique dans lesquelles ils sont utilisés [5].

Parmi les matériaux 2D, le nitrure de bore (BN) a un grand rôle à jouer pour l'émergence de futures utilisations d'autres matériaux 2D, et en particulier du graphène. Ce semi-conducteur à grand gap est atomiquement plan et ne possède pas de liaison pendante, ce qui en fait un substrat idéal pour préserver la conductivité intrinsèque du graphène [9]. Il est également très résistant chimiquement et thermiquement, et peut donc servir de couche encapsulante pour protéger d'autres matériaux 2D instables de la dégradation [10]. Actuellement, toutes ces propriétés ont été démontrées par exfoliation mécanique de monocristaux de BN. Peu de sources de cristaux sont disponibles et leur intégration dans des dispositifs est contrainte par leur taille initiale et la mise en œuvre par exfoliation. Les dimensions latérales des couches de BN utilisables sont limitées à quelques dizaines de micromètres et l'homogénéité en épaisseur est variable et aléatoire. La technique d'exfoliation est difficilement industrialisable. Il est donc nécessaire de trouver pour le BN une méthode de synthèse permettant d'obtenir des films de taille plus importante, et adaptable au niveau industriel.

Dans cette optique, l'objectif de la thèse a été de développer la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de films minces de nitrure de bore hybridé sp^2 , d'épaisseur, rugosité et qualité contrôlées, pour répondre aux besoins des différentes applications. Pour cela, le travail s'appuiera sur les connaissances et savoir-faire développés depuis 2014 à l'ONERA, au sein du Laboratoire d'Etude des Microstructures (unité mixte ONERA-CNRS) et de l'Unité Capteurs et Microtechnologies, et sur la collaboration avec la société Annealsys pour développer une machine dédiée de dépôt de BN par CVD [11].

La première partie de ce manuscrit est consacrée au contexte bibliographique de la thèse.

Dans le Chapitre A, la structure et les propriétés du BN seront détaillées, ainsi que ses applications dans les hétérostructures de van der Waals. Les sources de cristaux actuellement utilisées dans la communauté seront passées en revue, ainsi que les moyens de manipuler ces

sources pour intégrer le BN dans des dispositifs avec d'autres matériaux 2D, et la performance de ces dispositifs.

Dans le Chapitre **B**, l'accent sera mis sur la production de films de BN, avec en premier lieu la description des différentes méthodes de synthèse et de leurs principaux résultats. Les résultats de synthèse de films monocouche et multicouches de BN par CVD seront ensuite plus particulièrement détaillés, en fonction des différents substrats de croissance utilisés.

Enfin, dans le Chapitre **C**, les méthodes de caractérisation des films à large échelle, ainsi que les techniques de manipulations des films de BN seront décrites. Les résultats d'utilisation de films de nitrure de bore dans des dispositifs seront finalement évalués et comparés aux résultats obtenus à partir de BN massif.

La seconde partie du manuscrit est dédiée aux résultats expérimentaux.

Le Chapitre **I** sera consacré aux moyens expérimentaux mis en œuvre dans la thèse. Les bâtis de dépôts CVD utilisés pendant la thèse, ainsi que le cycle de dépôt classique seront d'abord décrits. Puis, les techniques de manipulation des échantillons en vue de leur caractérisation et de leur intégration dans des dispositifs seront détaillées. Enfin, les techniques de microscopies et de spectroscopies utilisées pour caractériser les films de BN de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique seront présentées.

Le Chapitre **II** se concentrera sur l'adaptation de la méthode de synthèse de BN sur nickel polycristallin, développée au laboratoire, à un nouveau bâti de synthèse, et à la validation et l'approfondissement des résultats déjà obtenus par l'équipe. La deuxième partie du chapitre détaillera le travail réalisé pour évoluer vers la synthèse de BN sur des substrats de nickel monocristallins en couche mince, et notamment le point clé de la stabilisation du substrat.

Dans le Chapitre **III**, la structure et la qualité des films de BN obtenus sur les substrats de nickel monocristallins seront caractérisées, de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. Les résultats seront comparés à la littérature et discutés.

Au Chapitre **IV**, des modifications des paramètres de synthèse dans le but de mieux comprendre le mécanisme de synthèse d'une part, et de développer une voie de synthèse innovante plus industrielle d'autre part seront étudiées.

Enfin, les résultats obtenus dans la thèse seront récapitulés, et les différentes perspectives du travail seront proposées.

Première partie

Etat de l'art

Structure, propriétés, applications et sources du nitrure de bore

Dans ce chapitre, la structure et les propriétés du nitrure de bore hybridé sp^2 seront décrites. Les différentes applications du nitrure de bore en combinaison avec d'autres matériaux bidimensionnels seront détaillées. Enfin, ce chapitre se concentrera sur l'utilisation de cristaux massifs en détaillant les sources de ces cristaux utilisées dans la littérature, les moyens d'intégration dans les dispositifs, ainsi que les performances de ces dispositifs.

Sommaire

A.1	Structure du nitrure de bore	12
A.1.1	Les formes allotropiques du nitrure de bore	12
A.1.2	Description des différentes phases de nitrure de bore hybridé sp^2	13
A.2	Propriétés du nitrure de bore hybridé sp^2	15
A.2.1	Propriétés mécaniques et chimiques	15
A.2.2	Structure de bande du BN	15
A.2.3	Propriétés optiques	16
A.2.3.1	Propriétés optiques du h-BN	16
A.2.3.2	Propriétés optiques du r-BN	18
A.2.4	Propriétés vibrationnelles	18
A.2.4.1	Propriétés vibrationnelles du h-BN	18
A.2.4.2	Impact de l'épaisseur et de la qualité du h-BN sur ses propriétés vibrationnelles	19
A.2.4.3	Propriétés vibrationnelles des autres phases	20
A.3	Le nitrure de bore, stratégique dans la famille des matériaux 2D	21
A.3.1	Le BN comme substrat de matériaux 2D	22
A.3.2	Le BN comme couche encapsulante	22

A.3.3	Le BN comme couche intermédiaire	23
A.4	Sources et intégration	23
A.4.1	Voies de synthèse	23
A.4.2	Comparaison de cristaux	24
A.4.3	Manipulation et intégration	26
A.4.4	Performances et limitations des dispositifs à base de cristaux de nitrure de bore	29
A.4.4.1	Méthodes de mesure de la mobilité du graphène	29
A.4.4.2	Mobilités de graphène obtenues sur un substrat de BN exfolié	30

A.1 Structure du nitrure de bore

A.1.1 Les formes allotropiques du nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN), semi-conducteur III-V, existe sous différentes phases cristallines, qui peuvent se rapprocher de celles du carbone, dont il est isoélectronique. Deux de ces phases sont sous forme hybridée sp^3 : le BN cubique (c-BN), semblable au diamant, et le BN de type wurtzite (w-BN) [12]. Au moins deux autres de ces phases sont lamellaires et hybridées sp^2 : le BN hexagonal (h-BN) et le BN rhomboédrique (r-BN). Le BN n'est pas un composé naturel et doit être synthétisé pour être étudié. Le diagramme de phase du BN a été assez débattu, notamment car la stabilité semble dépendre de la phase et de la taille des cristaux de départ étudiés [13,14]. Des études contradictoires donnaient comme phase stable à température et pression ambiantes soit le h-BN [13] soit le c-BN [15,16]. Néanmoins, des études expérimentales [14] et des modélisations thermodynamiques, ont permis d'établir que la phase stable à température et pression ambiantes était la phase r-BN, comme reproduit en Figures A.1a et A.1b.

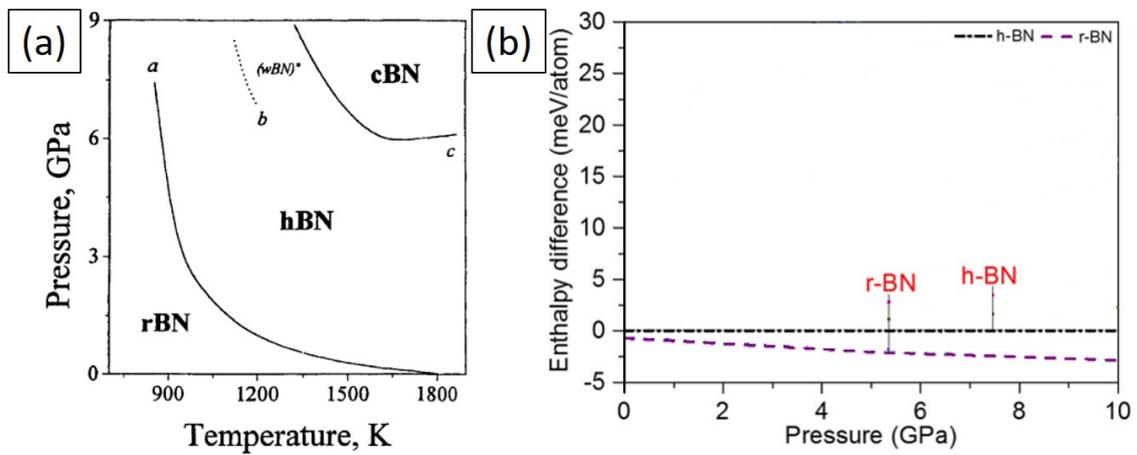


Figure A.1 – (a) Diagramme de phase pression-température expérimental du BN [14]. a : transformation r-BN vers h-BN, b et c le début de la formation de c-BN. * indique la formation de w-BN en petites quantités (<8 % massique). (b) Différence d'enthalpie relative entre le r et le h-BN à différentes pressions [17].

A.1.2 Description des différentes phases de nitrure de bore hybridé sp^2

Le BN hybridé sp^2 est constitué d'un empilement de plans atomiques liés entre eux par des liaisons faibles de type van der Waals. Ces plans sont constitués d'un réseau en nid d'abeille d'atomes de B et de N alternés, liés par des liaisons fortes sp^2 . En Figure A.2 est schématisée une portion d'un plan de BN montrant l'arrangement des atomes, avec les distances caractéristiques du réseau et la maille unitaire. Un plan seul de BN hybridé sp^2 est appelé monocouche de BN.

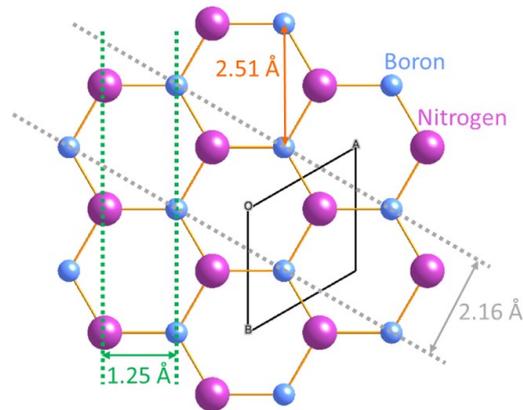


Figure A.2 – Schéma de la disposition des atomes dans un feuillet monoatomique de BN hybridé sp^2 , montrant le réseau en nid d'abeille d'une alternance d'atomes de bore et d'azote sur les sites du réseau, ainsi que les distances caractéristiques du réseau et la maille unitaire.

Il existe exactement 5 manières d'empiler de manière régulière deux plans de BN hybridé sp^2 [18,19] (Figure A.3a). La nomenclature de ces empilements n'est pas fixe dans la littérature, nous emploierons pour la bicouche la nomenclature de Latil *et al.* construite pour lever toute ambiguïté [20]. Le nom de chaque bicouche est construit à partir des empilements d'atomes au niveau des axes de symétrie de la cellule unitaire, ici un sommet de l'hexagone, son centre et le sommet opposé de l'hexagone. Parmi ces bicouches, les empilements *BNNB* (AA') et *BN* sont les plus stables car ils ne donnent pas lieu à la formation de paires BB ou NN entre les deux plans adjacents [21,22]. Ainsi, dans l'empilement *BNNB* (AA'), les plans sont tournés de 60° l'un par rapport à l'autre de façon à ce qu'un atome de B soit au-dessus d'un atome de N et réciproquement. Dans l'empilement *BN*, les deux plans sont traduits l'un par rapport à l'autre de façon à ce que deux atomes superposés forment toujours une paire BN. Ce sont donc ces deux bicouches qui vont donner les trois empilements observés pour des cristaux de BN plus épais dans la littérature.

La phase h-BN provient de la répétition simple de l'empilement *BNNB* répété et la phase r-BN de l'empilement *BN* auquel on rajoute une couche traduite par rapport aux deux premières de la même façon que la deuxième couche est traduite par rapport à la première (empilement nommé ABC dans la littérature). Les schémas de ces deux empilements selon différents axes de vue sont présentés en Figures A.3b et A.3c respectivement. Par souci de simplicité nous avons préféré utiliser pour les notations du r-BN, une maille multiple hexagonale au lieu de la maille simple rhomboédrique (voir Annexe 1). Le h- et le r-BN sont considérés comme des phases de BN, et leur stabilité relative a été présentée au paragraphe précédent dans l'étude du

diagramme de phase du BN. Le troisième empilement, observé expérimentalement, s'obtient en répétant l'empilement BN , et son schéma est donné en Figure A.3d. Il est souvent appelé BN de type Bernal, ou AB -BN. Son existence a été démontrée par synthèse de couches minces de BN sur différents substrats [19, 24]. L'étude de sa stabilité par modélisation montre des énergies de formation et une stabilité très proches de celle du r-BN [17].

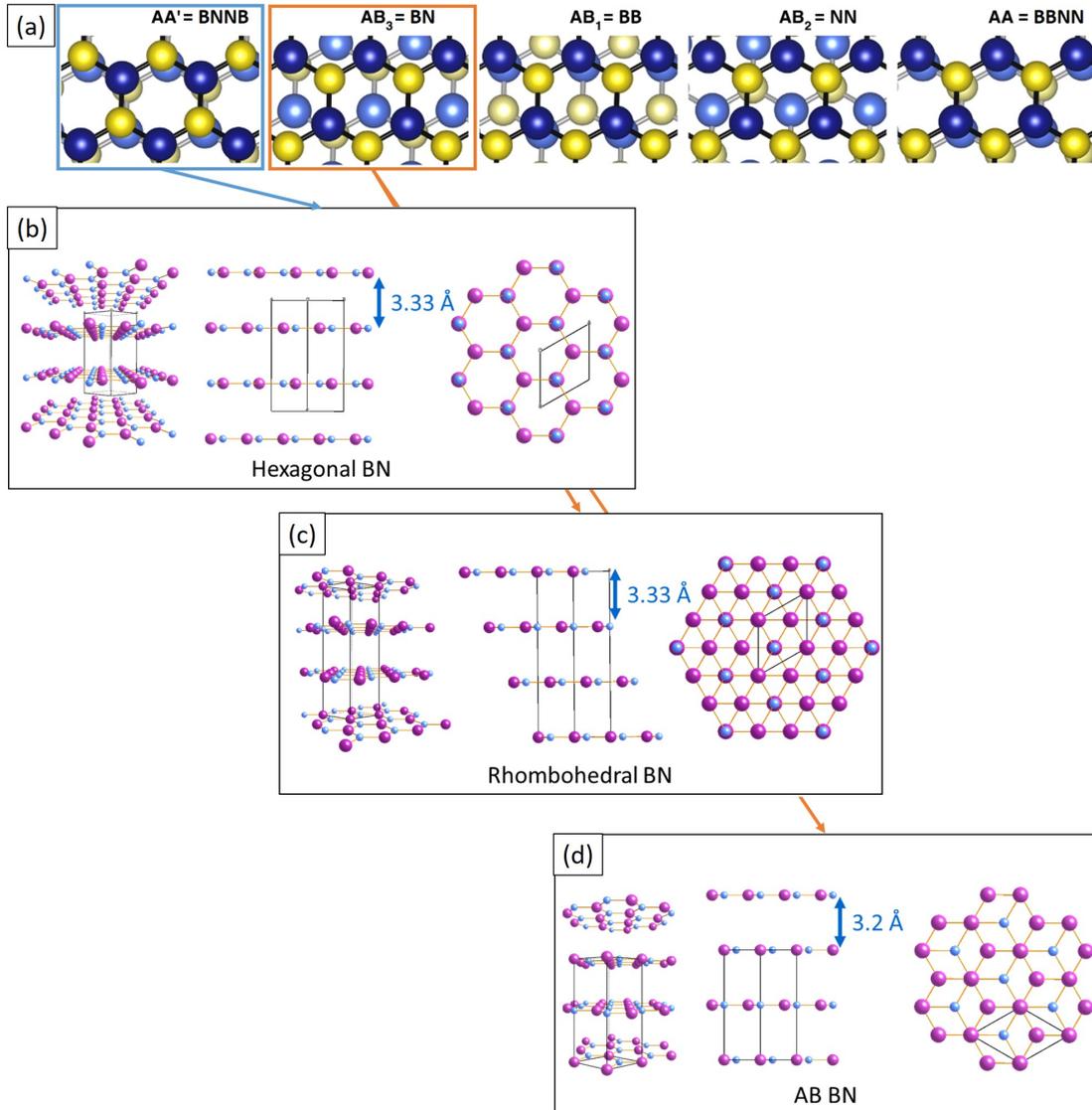


Figure A.3 – (a) Schéma des différentes façons d'empiler deux plans de BN hybridés sp^2 [23]. Le nom des empilements dans la nomenclature utilisée est indiqué au-dessus des empilements après le signe =. Schémas par Crystal Maker en perspective et selon plusieurs axes (b) du h-BN, (c) du r-BN et (d) du AB-BN, ainsi que les distances inter-plans.

En plus de ces phases, le nitrure de bore existe aussi sous forme désorganisée, soit sous forme amorphe (a-BN), soit sous forme turbostratique (t-BN) [12] : c'est un enchevêtrement de plans atomiques hybridés sp^2 orientés de façon aléatoire les uns vis-à-vis des autres. Les caractéristiques cristallographiques des différentes formes de BN hybridé sp^2 sont regroupées dans le Tableau A.1.

Phase	Distance entre deux plans (Å)	Groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	Référence
h-BN	3.33	$P6_3/mmc$	2.5	6.66	[25]
r-BN	3.33	$R3m$	2.5	9.99	[25]
AB-BN	3.2	$P-6m2$	2.5	6.4	[17]
t-BN	3.43	-	2.5	-	[25]
	3.7				[26]

Tableau A.1 – Caractéristiques cristallographiques des différentes formes de BN hybridé sp^2 .

A.2 Propriétés du nitrure de bore hybridé sp^2

A.2.1 Propriétés mécaniques et chimiques

De part sa structure composée d'un empilement de plans d'atomes liés en configuration sp^2 le h-BN est atomiquement plat [27], et ne présente pas de liaisons pendantes [28]. Il est ainsi résistant à l'oxydation, stable thermiquement même pour des couches minces [29,30], et possède par ailleurs une bonne conductivité thermique dans le plan, jusqu'à $390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante [31,32]. Il n'y a pas d'étude de ces propriétés pour le r-BN et le AB-BN, mais il est probable qu'ils aient des propriétés similaires, puisque leur différence majeure avec le h-BN réside uniquement dans la séquence d'empilement des couches.

A.2.2 Structure de bande du BN

La structure de bande du h-BN a été modélisée dès 1950 [33], puis affinée à l'aide de plusieurs modèles et méthodes de calculs [34–36]. L'impact de l'empilement sur la structure de bande du BN a été étudié, pour quelques couches [21, 37–40] et pour le cristal massif [17, 23, 41, 42]. Les structures de bande des différents empilements sont présentées en Figure A.4a [42]. Les trois empilements sont des semiconducteurs à large bande interdite, et présentent un gap indirect. Pour le h-BN et le r-BN, les structures sont similaires, avec un gap légèrement inférieur pour ce dernier. Le AB-BN a une structure de bande un peu différente, avec une dispersion de bande assez plate au point K.

Enfin, la structure de bande de la monocouche de BN diffère sensiblement de celle des trois empilements précédents [21, 35, 40, 42, 43] (Figure A.4b). Le gap est prédit direct, d'une valeur d'au moins 7.25 eV et les bandes sont très plates entre le point K et le point M [23, 42, 43]. Les valeurs des gaps des différents empilements et de la monocouche, ainsi que leur localisation dans la zone de Brillouin sont indiquées dans le Tableau A.2.

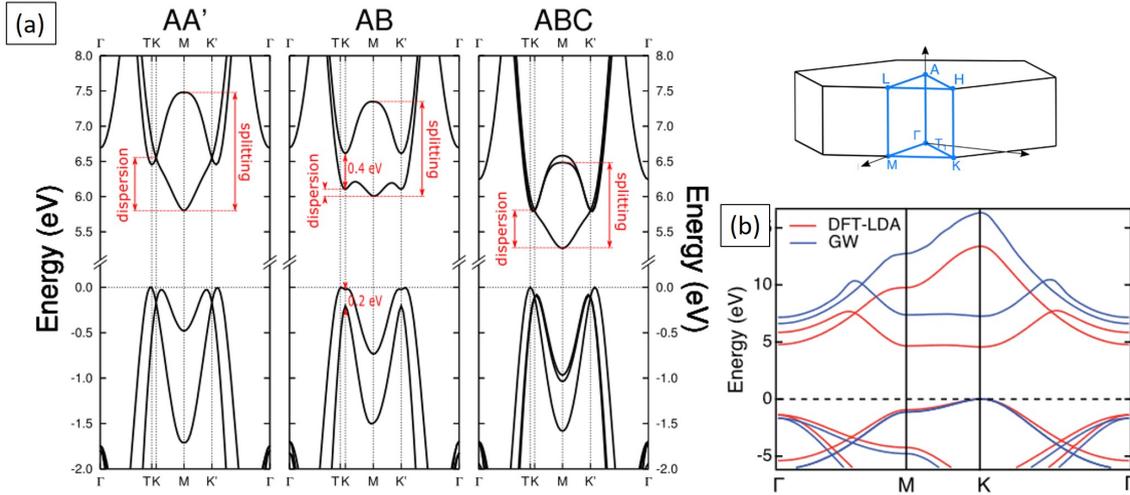


Figure A.4 – (a) Structure de bandes ab-initio calculée par une méthode basée sur un formalisme à N corps prenant en compte l'interaction dynamiquement écrantée (GW) pour trois empilements de cristaux de BN, dans la zone hexagonale de Brillouin, schématisée sur le côté [40, 42]. (b) Structures de bandes ab-initio d'une monocouche de BN calculées par méthode ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de la densité locale (LDA) (rouge) et GW (bleue) [43].

	Valeur gap (eV)	Type gap	Localisation gap
h-BN	5.80	Indirect	TM
r-BN	5.27	Indirect	KM
AB-BN	6.01	Indirect	TM
BN monocouche	7.25	Direct	K

Tableau A.2 – Valeurs et localisation du gap des différentes structures de BN calculées par la méthode GW [42].

A.2.3 Propriétés optiques

A.2.3.1 Propriétés optiques du h-BN

Récemment le h-BN a suscité un intérêt particulier suite à l'observation à température ambiante d'une émission du visible à l'infrarouge due à des défauts ponctuels [44]. Celle-ci est intense et caractérisée par une faible largeur en énergie, si bien que ces défauts peuvent être considérés comme des sources de photons uniques (SPE pour Single Photon Emitter). Des cavités résonantes ont ensuite été réalisées avec ces sources [45]. Stables à température ambiante et couvrant une large gamme spectrale dans le h-BN, elles peuvent avoir des applications dans la communication ou l'ordinateur quantique [46, 47].

Le h-BN est étudié en grande partie pour ses propriétés de luminescence. Un spectre typique de luminescence d'un cristal de h-BN à 10 K est présenté en Figure A.5a [48]. A basse énergie, de 1000 à 300 nm, se trouve la région d'émission des défauts profonds et des centres colorés, précédemment cités [49–51]. Puis, entre 220 et 233 nm se trouve une série de quatre raies de luminescence, avec un maximum à 227 nm, appelées raies D dans la littérature [52]. Elles sont attribuées à la présence de défauts structuraux [53–55], comme des défauts cristallins, des

dislocations et des joints de grains. Enfin, les raies attribuées à la luminescence intrinsèque du h-BN, appelées raies S dans la littérature [52], se présentent sous la forme de deux doublets, un très intense à 214.8 et 213.8 nm, et un autre moins intense à 211.3 et 210.2 nm. Ce signal est attribué à la luminescence des excitons libres dans le h-BN [48]. Le gap étant indirect, la luminescence est due à des excitons indirects et assistée par des phonons à l'origine des différentes raies de type S [56] (Figure A.5b).

Le rendement de luminescence du signal des excitons libres en fonction de la température est tracé en Figure A.5c [57]. Ce rendement est très important, comparé à celui du diamant par exemple [58], et est lié à la forte interaction entre l'électron et le trou composant l'exciton indirect à l'origine des raies S [57]. L'étude en température a permis d'estimer que l'énergie de liaison était supérieure à 250 meV (contre 70 meV dans le diamant par exemple) [57].

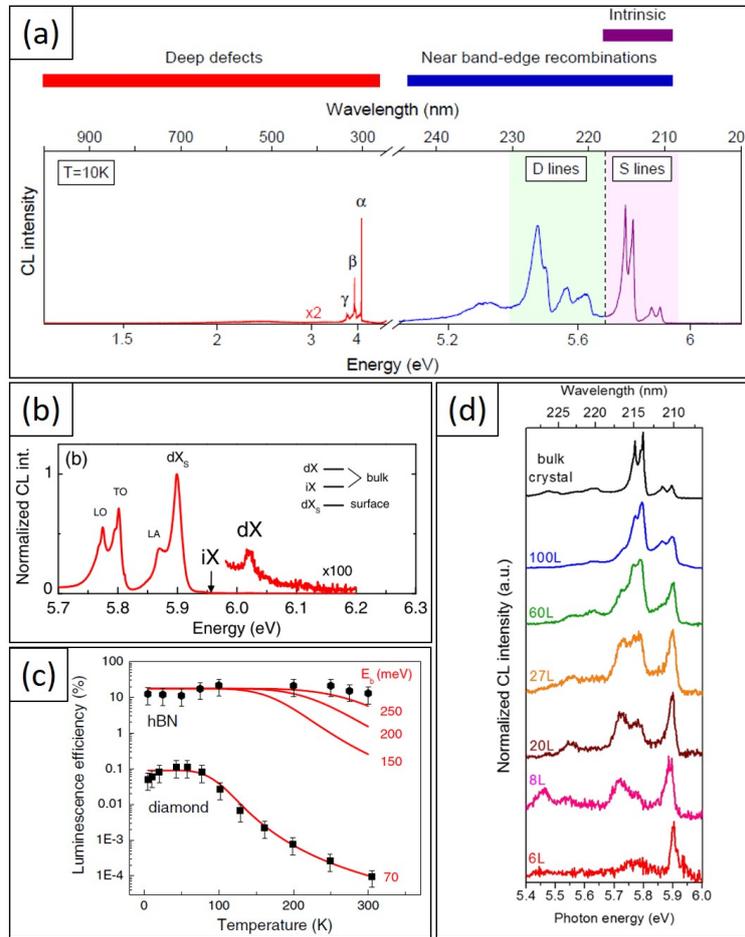


Figure A.5 – (a) Spectre typique de cathodoluminescence d'un cristal de h-BN à 10 K [60]. Les différentes régions d'énergie de luminescence sont distinguées par couleur : rouge : défauts profonds, bleu : recombinaison de bord de bande et violet : luminescence intrinsèque. Séries de raies D (vert) et S (rose). (b) Spectre typique à 10 K d'un flake exfolié avec les raies S attribuées aux phonons permettant la recombinaison [57]. (c) Évolution du rendement de luminescence du h-BN et du diamant en fonction de la température [57]. Les courbes en rouge correspondent à la dissociation thermique de l'exciton, pour une énergie d'interaction de E_b . (d) Spectres de cathodoluminescence à 5 K normalisés en fonction de l'épaisseur de h-BN [61]. Les spectres sont corrigés de la réponse spectrale du système de détection.

Lorsque le nombre de couches du h-BN diminue, le signal de luminescence est modifié. La raie à 210.2 nm prend le dessus sur les autres, qui disparaissent petit à petit (Figure A.5d). Ce signal est attribué à la composante de surface de l'exciton direct dans un empilement de quelques couches de BN [59].

A.2.3.2 Propriétés optiques du r-BN

Le signal de luminescence du r-BN a été étudié dans les thèses de L. Schué [60] et d'A. Plaud [62]. Un spectre de référence pour un cristal de r-BN est présenté en Figure A.6a [62]. La région à basse énergie (<300 nm) correspond à l'émission des centres colorés comme pour le h-BN [60], alors que la région à plus haute énergie correspond aux recombinaisons intrinsèques et de bords de bandes. Dans cette dernière région, les signaux associés aux défauts structuraux se situent entre 225 et 231 nm, contre à 227 nm majoritairement pour le h-BN. Cette différence est attribuée à la différence de type de fautes d'empilement entre le h- et le r-BN. Dans le h-BN, les fautes d'empilement principales sont de type AB' ou A'B (soit une translation par rapport à l'empilement normal), alors que dans le r-BN c'est la faute ABA dans la séquence ABC la plus probable (c'est à dire le saut d'un plan dans l'empilement) [60, 62, 63] (Figure A.6b).

La comparaison entre l'émission intrinsèque du r- et du h-BN est présentée en Figure A.6c. Les raies d'émission intrinsèque du r-BN sont attribuées également à la recombinaison d'un exciton indirect assisté par phonon [62]. Elles sont décalées d'environ 10 meV vers les basses énergies par rapport au h-BN, ce qui peut traduire une faible variation de l'énergie de l'exciton. Le rapport d'intensité des différentes raies est également différent entre le r- et le h-BN, ce qui peut s'expliquer par des règles de sélection différentes pour la recombinaison de l'exciton entre les deux phases [62].

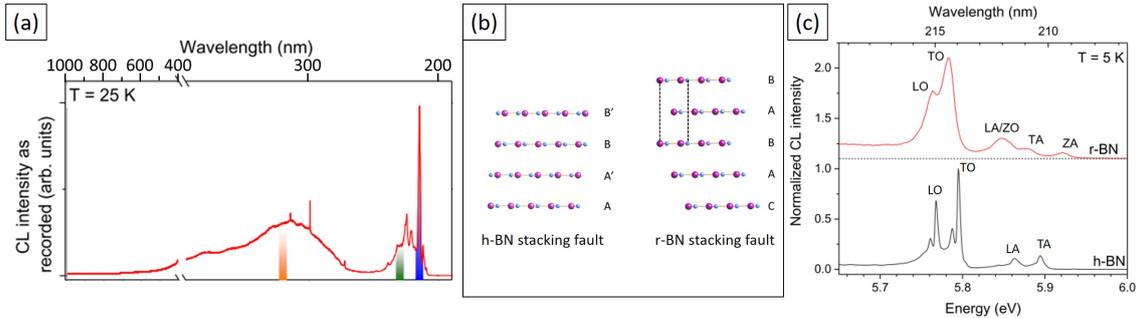


Figure A.6 — (a) Spectre de référence de la luminescence du r-BN à 25 K [62]. (b) Schéma par CrystalMaker de fautes d'empilement A'B dans le h-BN et ABA dans le r-BN. (c) Comparaison entre les spectres de luminescence intrinsèque normalisés du r- et du h-BN, à 5 K, avec l'attribution des raies aux phonons assistant la recombinaison de l'exciton [62].

A.2.4 Propriétés vibrationnelles

A.2.4.1 Propriétés vibrationnelles du h-BN

La dispersion de phonons dans le h-BN a été étudiée par différentes méthodes de calculs [16, 64–74], et expérimentalement [75] (Figure A.7a). Le h-BN présente un mode actif en Raman (mode E_{2g}), avec un pic à 1370 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des liaisons dans le plan et un autre à 52.5 cm^{-1} correspondant au cisaillement rigide des plans l'un sur l'autre, et deux modes

actifs en spectroscopie d'absorption infrarouge, à 1367 et 1610 cm^{-1} pour les vibrations dans le plan du BN (mode E_{1u} , branches de phonons optiques transversaux (TO) et longitudinaux (LO) respectivement, scindées à cause d'interactions coulombiennes à longue distance), et à 783 et 828 cm^{-1} pour les modes de vibrations hors du plan (A_{2u} , TO et LO respectivement) [64,76]. Les différents modes de vibrations sont schématisés en Figure A.7b. Des études expérimentales ont confirmé la position du pic haute fréquence à 1366 cm^{-1} , avec une largeur à mi-hauteur de référence à 7 cm^{-1} pour le cristal massif, et du pic de cisaillement à 52.5 cm^{-1} [58,76–80]. Un spectre Raman typique du h-BN est présenté en Figure A.7c [81].

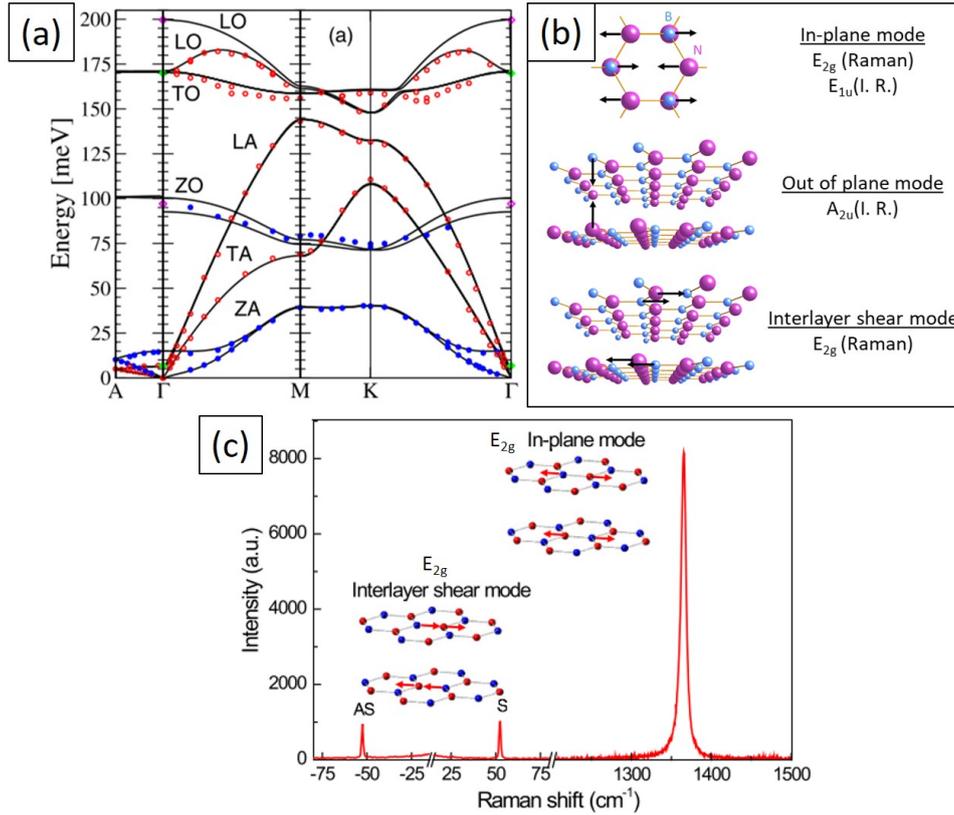


Figure A.7 – (a) Courbes de dispersion des phonons du h-BN le long des directions de symétries principales [75]. Cercles vides rouges : modes polarisés des plans hexagonaux, cercles pleins bleus : modes polarisés le long de l'axe c , courbes solides : dispersion de phonon calculée, losanges vides violets : données infrarouge [64], losanges pleins verts : données Raman [64, 78, 82]. (b) Schéma des différents modes de vibrations possibles dans le h-BN. Haut : mode de vibration dans le plan (E_{2g} , Raman, E_{1u} , I. R.). Milieu : mode de vibration hors du plan (A_{2u} , Raman). Bas : mode de cisaillement rigide interfeuillet (E_{2g} , Raman). (c) Spectre Raman typique d'un échantillon de h-BN, longueur d'excitation à 514.5 nm [81].

A.2.4.2 Impact de l'épaisseur et de la qualité du h-BN sur ses propriétés vibrationnelles

Le pic du cisaillement se décale vers les basses fréquences lorsque le nombre de couches devient inférieur à environ 15, permettant de mesurer indirectement l'épaisseur d'échantillons minces de manière précise [48, 81] (Figure A.8). L'impact sur le pic E_{2g} est plus discuté, certains auteurs observant un décalage vers les hautes fréquences, de 1366 pour le massif à 1370 cm^{-1} pour la monocouche [29, 74, 83–87]. Les intensités relatives des pics de type E_{2g} décroissent avec l'épaisseur de BN.

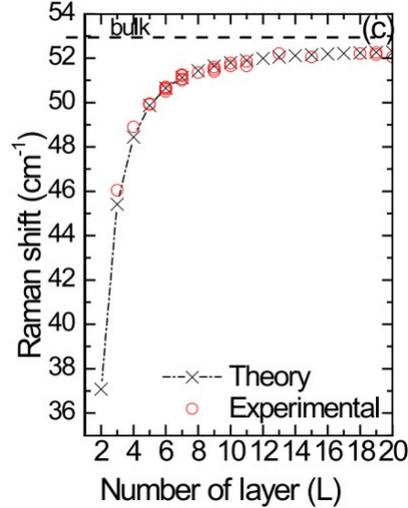


Figure A.8 – Évolution de la position du mode de cisaillement en fonction du nombre de couches de h-BN [81]. Les croix correspondent aux positions calculées par un modèle de chaîne linéaire, les ronds rouges aux données expérimentales.

La largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} en Raman est utilisée comme indicateur de la qualité cristalline des cristaux de h-BN. La valeur de référence pour les cristaux massifs est à 7 cm^{-1} et pour la monocouche à 11 cm^{-1} . Pour des cristaux de taille réduite ou présentant de nombreux défauts cristallins, le pic s'élargit, de 10 à 40 cm^{-1} par exemple pour des cristaux de 78 à 4 nm [29, 82, 88, 89]. Le désordre chimique contribue également à la largeur à mi-hauteur du pic : des études sur des cristaux isotopiquement purs ont montré une diminution de la largeur à mi-hauteur de 9.4 à 5.6 cm^{-1} [90]. Cependant tous les phénomènes contribuant à la largeur à mi-hauteur du pic n'ont pas été élucidés.

A.2.4.3 Propriétés vibrationnelles des autres phases

Les propriétés vibrationnelles des autres phases sp^2 sont beaucoup moins étudiées. Le calcul théorique de la dispersion de phonons du r-BN par L. Wirtz par des méthodes *ab-initio* est présenté en Figure A.9a, en utilisant la zone de Brillouin non pas de la maille rhomboédrique primitive mais hexagonale, ce qui facilite la comparaison avec le h-BN [62]. Le spectre Raman du r-BN comparé à celui du h-BN est présenté en Figure A.9b. Pour des raisons de symétrie, il est attendu que le r-BN possède un pic au même endroit que le pic E_{2g} du h-BN (appelé mode E pour le r-BN), mais qu'un mode identique au mode A_{2u} interdit du h-BN (vibrations hors du plan) soit actif en Raman pour le r-BN (mode A_1). Plaud *et al.* observent sur un cristal massif la présence du pic de mode E, à 1367 cm^{-1} , avec une largeur à mi-hauteur de 12 cm^{-1} [62]. Le mode A_1 est lui observé par plusieurs auteurs pour des cristaux de r-BN [62, 91, 92]. Par ailleurs, aucun pic associé au glissement rigide des plans de BN n'est observé à basse fréquence, car ce mode est inactif en Raman pour le r-BN.

Aucune donnée sur les propriétés vibrationnelles du BN AB n'est disponible au début de cette thèse. Il est toutefois probable qu'il partage le pic E_{2g} avec le h et le r-BN, puisqu'ils ont la même structure dans le plan.

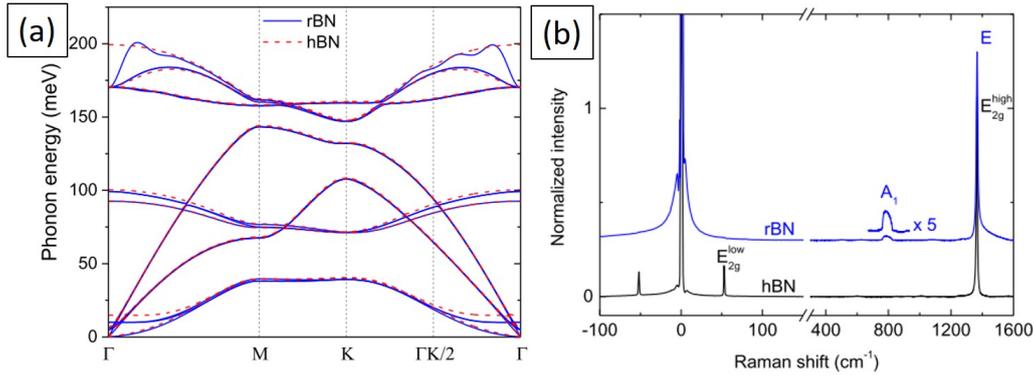


Figure A.9 – (a) Comparaison de la structure de bande de phonons du r-BN (ligne continue bleue) et du h-BN (ligne en pointillés rouges) dans la zone de Brillouin hexagonale d'après les calculs *ab-initio* de L. Wirtz [62]. (b) Spectres Raman expérimentaux du h-BN (noir) et r-BN (bleu) normalisés à l'amplitude du mode principal à $1366\text{--}1367\text{ cm}^{-1}$, $\lambda=514.5\text{ nm}$ [62].

A.3 Le nitrure de bore, stratégique dans la famille des matériaux 2D

Le BN hybridé sp^2 , de part ses propriétés décrites précédemment, trouve des applications dans de très nombreux domaines, de l'isolation de l'environnement à la fabrication de batteries en passant par la spintronique (Figure A.10a). Le h-BN est par exemple utilisé dans les batteries au lithium comme séparateur pour limiter la dégradation de l'anode de lithium lors du cyclage, car il permet un dépôt homogène du lithium grâce à sa grande conductivité thermique. [93, 94]. Ses propriétés de luminescence ont été exploitées par Watanabe *et al.* pour fabriquer un laser UV, avec une émission à 215 nm [52]. Enfin, la grande stabilité du h-BN à haute température est exploitée pour protéger des métaux de l'oxydation [95]. Il y a peu d'exemples d'utilisation des autres phases sp^2 , moins étudiées.

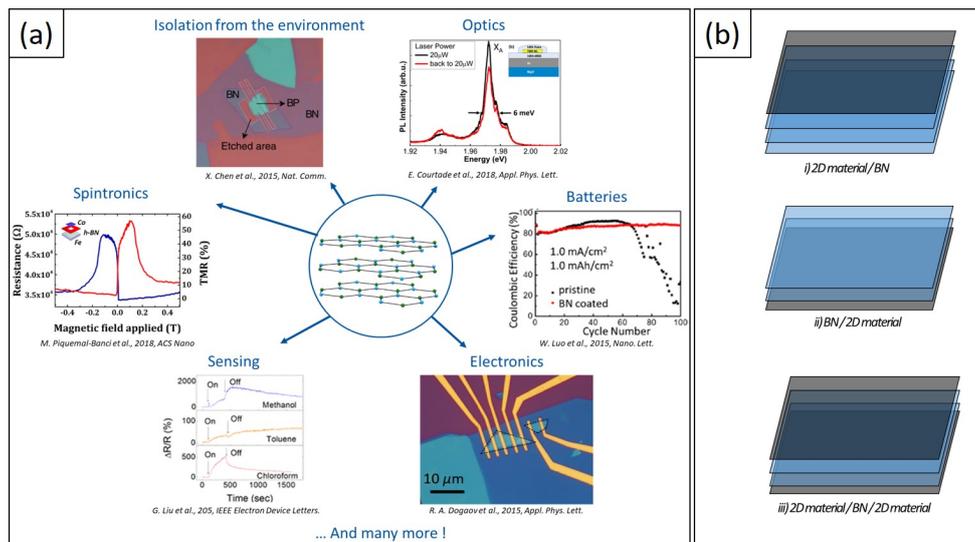


Figure A.10 – (a) Schéma regroupant les principaux domaines d'applications du BN, avec des figures de dispositifs ou de résultat extraites : pour la spintronique de [96], pour l'isolation de l'environnement [97] pour l'optique [98], pour les batteries [94], pour l'électronique [99] et pour les capteurs de gaz [100]. (b) Schéma d'hétérostructure entre le BN (bleu) et un autre matériau 2D (noir).

Le BN peut être utilisé seul, comme décrit précédemment, mais le plus souvent il est intégré dans des empilements avec d'autres matériaux 2D, appelés hétérostructures de van der Waals, dont les différents types sont schématisés en Figure A.10b. Le BN peut être positionné en tant que substrat, couche encapsulante ou intermédiaire avec d'autres matériaux 2D. Dans la partie suivante, des exemples phares d'applications du BN dans les hétérostructures sont détaillés, en fonction de la position du BN dans ces hétérostructures.

A.3.1 Le BN comme substrat de matériaux 2D

Dans le contexte des matériaux 2D, le BN est historiquement utilisé comme substrat de graphène, pour préserver sa mobilité électronique. Le graphène, matériau 2D le plus étudié, est le premier à avoir été isolé sous forme de monocouche par Geim et Novoselov en 2004 [1]. Comme le BN hybridé sp^2 , il possède une structure plane en nid d'abeille, composée d'atomes de carbone. Des études sur du graphène monocouche suspendu ont mesuré des mobilités jusqu'à $2\,000\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 4 K [101–104]. La mobilité de la monocouche est très réduite, à $5\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 300 K [105] et $25\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 2 K lorsqu'elle est déposée sur du SiO_2/Si [106]. Les dispositifs de graphène commerciaux présentent eux une mobilité autour de $1\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 300 K [107]. Cette diminution importante peut être attribuée à des mécanismes de diffusions induits par des impuretés [108], des phonons optiques de surface [109, 110] et/ou la rugosité du substrat [111, 112].

Le BN s'est alors avéré être un substrat de choix pour conserver la mobilité du graphène. Contrairement au SiO_2 , il est plat à l'échelle atomique [27], et présente une différence de paramètre de maille faible avec le graphène (1.7%), permettant d'obtenir du graphène homogène topologiquement lorsqu'il est déposé sur du h-BN [113, 114]. La monocouche de graphène sur h-BN a de bien meilleures mobilités que celle sur SiO_2 , jusqu'à $125\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à température ambiante ($\times 25$) et jusqu'à $275\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 4 K [115]. De plus récentes expériences, utilisant le BN en substrat et en encapsulant du graphène, conduisent à des mobilités encore améliorées à $150\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à température ambiante, et $320\,000$ voir $1\,800\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 2 et 9 K [116, 117], ce qui est très proche de la mobilité obtenue pour une monocouche de graphène suspendue. Nous reviendrons plus en détail sur cette application au paragraphe A.4.4

A.3.2 Le BN comme couche encapsulante

Comme précisé au paragraphe précédent, le BN est utilisé comme encapsulant pour conserver la mobilité du graphène. Ce n'est toutefois pas sa seule application comme encapsulant. En effet, le BN étant isolant, transparent et inerte chimiquement, il est très utilisé pour protéger d'autres matériaux 2D de leur environnement, pour pouvoir les étudier sans qu'ils se dégradent ou qu'ils soient contaminés par l'environnement. Par exemple, le phosphore noir (BP), matériau 2D qui se dégrade au contact de la combinaison air-lumière-humidité [118, 119], est encapsulé dans du h-BN pour fabriquer des dispositifs, et notamment des transistors à effet de champ (FET), ou étudier ses propriétés [10, 97, 120, 121]. De même, une amélioration des performances de luminescence de deux dichalcogénures de métaux de transition, MoS_2 et MoSe_2 (TMDs) a été observée lorsqu'ils sont encapsulés dans du h-BN [98, 122].

A.3.3 Le BN comme couche intermédiaire

Les propriétés diélectriques du BN sont en général exploitées entre deux conducteurs métalliques non 2D [123–125]. On peut toutefois noter la fabrication d’un memristor à partir d’une hétérostructure BP/h-BN/MoS₂ [126]. Le BN sert alors de diélectrique pour séparer les charges entre le BP et le MoS₂. Par ailleurs, Kelly *et al.* ont réalisé un condensateur à l’aide de BN comme diélectrique, et d’électrodes en graphène [127].

A.4 Sources et intégration

A.4.1 Voies de synthèse

Historiquement le h-BN est disponible en cristaux sous forme de poudres synthétisées par recuit d’acide borique sous ammoniac, entre 900 et 1500 °C [12, 128, 129]. Depuis, les poudres de h-BN sont produites industriellement et commercialisées (Saint Gobain [130], HQ graphene [131], SigmaAldrich [132]...). Elles présentent des cristaux polycristallins allant d’une taille micrométrique à millimétrique (Figure A.11a).

Les monocristaux massifs sont une source plus récente de BN. Il existe trois sources principales de monocristaux millimétriques, qui diffèrent par leurs conditions de croissance.

La première source disponible provient du laboratoire NIMS au Japon [49]. Les cristaux sont synthétisés à haute température et à haute pression : de la poudre de BN est désoxygénée à 2100 °C pendant 2h, puis compressée entre 1500 et 1650 °C et 4 et 5 GPa. Cette méthode de synthèse sera nommée synthèse HPHT (haute pression-haute température) dans le reste du manuscrit (Figure A.11b).

Une autre méthode de synthèse a été développée à KSU aux États-Unis [133]. Il s’agit de dissoudre à chaud (entre 1550 et 2100 °C) et à pression atmosphérique de la poudre de BN dans un solvant métallique à base de NiCr ou FeCr, puis de refroidir le tout lentement (4 °C/min), pour obtenir une précipitation du BN (Figure A.11c). Cette méthode sera nommée APHT (pression atmosphérique - haute température) par la suite.

Enfin, la dernière méthode est développée par le LMI en France [134]. Elle repose sur la polymérisation d’un précurseur cyclique contenant du bore et de l’azote, la borazine, puis sa pré-céramisation à 650 °C avec l’ajout d’un agent de cristallisation (Li₃N). Le tout est fritté à chaud (1800 °C) et à moyenne pression (180 MPa). Cette dernière méthode, beaucoup plus rapide que les deux autres (10h au lieu de 80h), sera nommée PDC (Dérivée de polymérisation-céramisation) par la suite (Figure A.11d).

Les différentes conditions de pression-température de synthèse des cristaux sont reportées en Figure A.11e. Ce sont des cristaux de h-BN [60, 81, 133, 134], ce qui est la phase attendue aux pressions et températures utilisées [14, 135] (voir le diagramme en Figure A.1a). La synthèse de monocristaux de h-BN demande soit de la haute pression, soit de la haute température, et est dans tous les cas est un processus long.

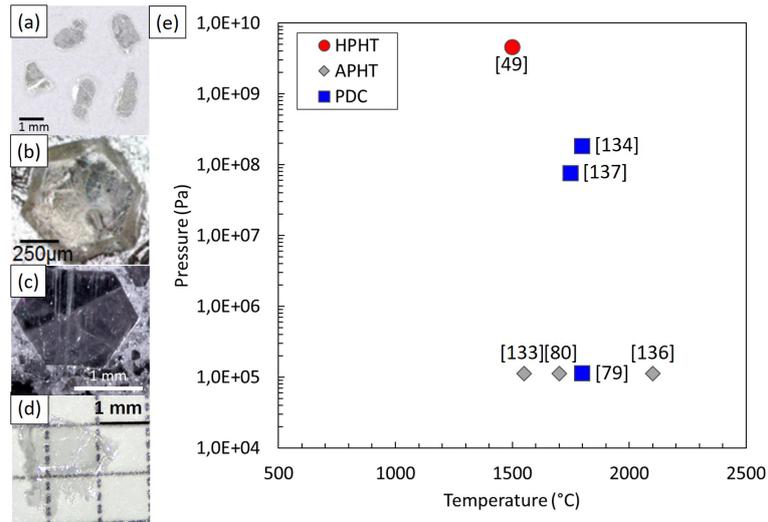


Figure A.11 – Images en microscopie optique de cristaux (a) de poudre de BN d’HQ Graphene [131], et de monocristaux des laboratoires (b) NIMS au Japon [49], (c) KSU aux Etats-Unis [133] et (d) LMI en France [134]. (e) Graphique montrant les conditions de pression et de température utilisées pour différents modes de synthèse de cristaux de BN [49, 79, 80, 133, 134, 136, 137].

A.4.2 Comparaison de cristaux

Les différents cristaux présentés ci-dessus ont été caractérisés et comparés par Schué *et al.* [48]. En spectroscopie Raman, les quatre sources étudiées [49, 130, 131, 134] présentent une largeur à mi-hauteur proche pour le pic E_{2g} des vibrations dans le plan du BN à 1366 cm^{-1} (entre 7.3 et 8.2 cm^{-1} , partie gauche de la Figure A.12a), ce qui tend à indiquer une qualité cristalline proche pour les quatre sources. L’analyse par cathodoluminescence à froid, en revanche, met en évidence des disparités dans les défauts des cristaux, notamment chimiques. Un spectre typique de cathodoluminescence à froid pour chaque source est présenté au centre de la Figure A.12a. Au dessus de 5.0 eV , les spectres montrent des bandes d’émission larges pour les cristaux issus de poudres, et des raies plus fines et bien résolues pour les monocristaux. Cela atteste de la présence d’une quantité de défauts chimiques plus importante pour les cristaux issus de poudres que pour les monocristaux.

Par ailleurs, le rendement de luminescence, c’est à dire l’intensité intégrée des raies S, permet de classer les cristaux en fonction de leur qualité, à la fois cristalline et chimique : plus il y a de défauts, moins le rendement de luminescence est important car il y a plus de voies de recombinaison pour les excitons. Les cristaux issus de poudre présentent un rendement plus faible, donc une qualité moins élevée que les monocristaux (partie droite de la Figure A.12a). Le monocristal du NIMS présente le meilleur rendement de luminescence, donc la meilleure qualité et est le cristal de référence utilisé au niveau international.

D’autres articles plus récents parus pendant ma thèse présentent des comparaisons des différents cristaux à l’aide d’autres méthodes.

Roux *et al.* utilisent la cathodoluminescence résolue en temps pour comparer le temps de vie de l’exciton libre et le rendement de luminescence à température ambiante pour différentes sources de BN [138] (Figure A.12b). Cela permet de classer les cristaux en fonction de leur

qualité : plus le temps de vie de l'exciton libre est grand, moins il y a de possibilité pour l'exciton de se recombiner, et moins il y a de défauts, à la fois chimiques et structuraux. Le cristal de meilleure qualité est là aussi le cristal du NIMS.

Enfin, le groupe de B. Plaçais au LPA a comparé la tension de claquage de condensateurs fabriqués à partir de différents cristaux de BN [139]. Il a mesuré pour cela le courant de fuite de condensateur Au/BN/Au en fonction de la tension appliquée aux bornes du condensateur. Ce courant de fuite croît exponentiellement à partir d'une certaine tension, la tension de claquage, qui est proportionnelle à l'épaisseur du condensateur et dépend des défauts dans le BN qui piègent les électrons. La tension de claquage est plus élevée pour les cristaux NIMS que ceux du LMI (Figure A.12c). L'énergie de défauts des cristaux du LMI est donc moins élevée que celle des cristaux NIMS, indiquant que les deux sources n'ont pas les mêmes défauts.

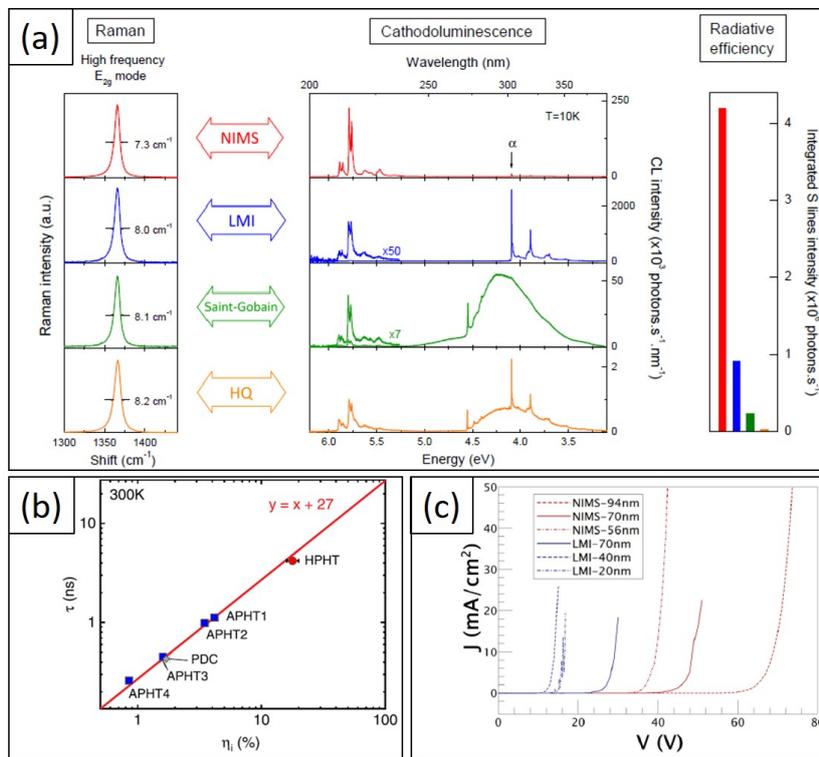


Figure A.12 – (a) Comparaison des propriétés de différents cristaux par [48]. Gauche : Spectres Raman et centre : spectres de cathodoluminescence à 10K typiques obtenus pour du BN du NIMS [49] (rouge), du LMI [134] (bleu), de Saint Gobain [130] (vert) et de HQ Graphene [131] (orange). Droite-Intensité de recombinaison des excitons (lignes S) intégrée entre 209 et 217 nm pour différentes sources de BN. (b) Temps de vie de l'exciton (τ) en fonction du rendement interne quantique de luminescence (η_i) dans le BN pour différents cristaux [138]. (c) Graphique montrant l'évolution du courant de fuite en fonction de la tension appliquée au condensateur [139].

En conclusion, les poudres de h-N ont une moins bonne qualité que les monocristaux, qui eux même ne sont pas de la même qualité en fonction de leurs conditions de synthèse. Des exemples de synthèse de cristaux de r-BN en poudre [140] et en monocristaux [60, 62] ont été reportés, mais les cristaux obtenus sont beaucoup moins étudiés.

A.4.3 Manipulation et intégration

Une fois les cristaux obtenus, les applications vues au paragraphe A.3 demandent d'isoler un nombre limité de feuillets de BN. Pour cela, des techniques ont été développées en s'appuyant sur la faible énergie de liaison entre les plans des matériaux 2D. Cela s'appelle l'exfoliation. Les techniques d'exfoliation ne sont pas spécifiques au BN, et elles évoluent donc en fonction des développements réalisés sur d'autres matériaux 2D.

La technique d'exfoliation historique est l'exfoliation mécanique. C'est celle qui a permis d'isoler le graphène en 2004 à l'aide de ruban adhésif [1]. Le schéma de cette technique est présenté en Figure A.13a [141]. Un cristal de BN est posé sur un adhésif, qui va être plié et déplié, ce qui sépare les plans de BN puisque l'adhésion entre le BN et l'adhésif est plus forte qu'entre les plans de BN. Cette technique répétée plusieurs fois permet d'isoler un nombre limité de plans de BN, qui seront ensuite déposés sur un substrat (Figure A.13b).

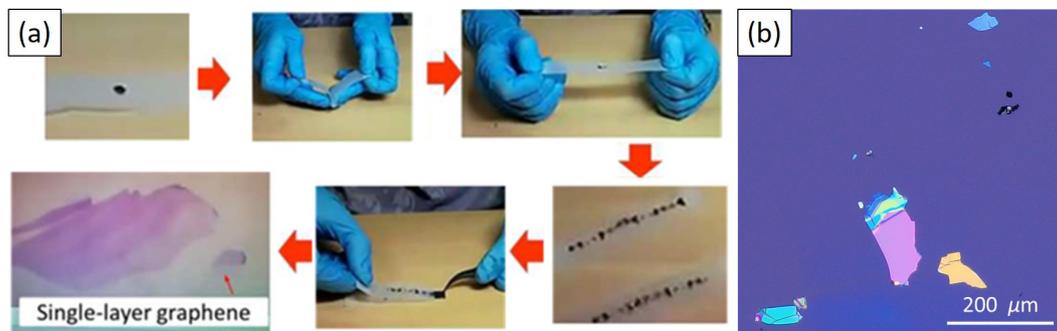


Figure A.13 – (a) Photographie illustrant le processus d'exfoliation mécanique au scotch [141]. (b) Image en microscopie optique (MO) de plusieurs feuillets de BN obtenus par exfoliation mécanique au scotch, montrant des disparités de forme et d'épaisseur avec le substrat.

Plusieurs évolutions ont été apportées à cette méthode pour fabriquer des hétérostructures [115, 142, 143]. Aujourd'hui la méthode la plus courante est de récupérer les flakes exfoliés au scotch sur du Polydiméthylsiloxane (PDMS) (Figure A.14a). Un micromanipulateur (Figure A.14b), permet ensuite de manipuler le tampon de PDMS et d'aligner précisément les flakes, avec des structures pré-fabriquées comme des électrodes [144], ou avec d'autres flakes pour fabriquer des hétérostructures de van der Waals [145–147]. Cette technique permet d'obtenir des flakes millimétriques (Figure A.14c), et de contrôler l'angle entre le flake et la direction souhaitée avec une précision de moins de 1° [145, 148]. Cependant, les flakes obtenus présentent des défauts, dus à des contaminations interfaciales [149–152] et des bulles en surface constitués de PDMS ou d'hydrocarbures [146, 149, 150], qui peuvent représenter jusqu'à 60% de la surface [153] (Figures A.14d et A.14e). Pour supprimer ces impuretés, des tentatives de recuits ont été effectuées [154, 155]. Une autre solution est de balayer le flake à l'aide d'une pointe d'AFM, ce qui repousse les bulles et augmente la surface non contaminée [155]. Cette technique reste toutefois locale et n'est pas adaptable à grande échelle [151, 152].

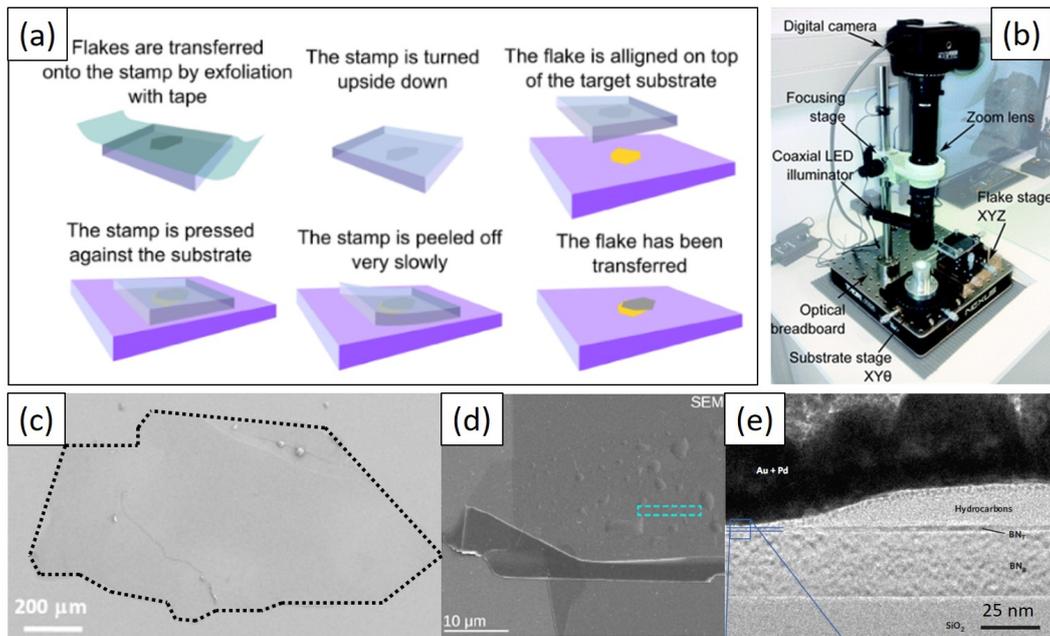


Figure A.14 – (a) Schéma de principe de l'exfoliation mécanique au PDMS permettant l'alignement d'un flake de BN à l'aide d'un micromanipulateur [146]. (b) Photo d'un micromanipulateur équipé d'une platine et d'un microscope optique permettant l'alignement d'un flake de BN après exfoliation mécanique [156]. (c) Image en MO d'un feuillet de BN millimétrique obtenu par la technique d'exfoliation au PDMS [134]. (d) Image MEB en vue plane d'une hétérostructure BN- WS_2 montrant la présence de bulles de contaminants en surface [152]. (e) Image en microscopie électronique en transmission (MET) en champ clair d'une hétérostructure BN-Graphène vue en coupe montrant des résidus hydrocarbonés (HC) entre les deux couches de BN (BN_B et BN_T) [150].

Une dernière amélioration de la fabrication d'hétérostructure est la technique dite "de pick-up" (Figure A.15a).

- Le BN est d'abord exfolié au scotch sur un substrat, par exemple le SiO_2 .
- Puis, un empilement de PDMS et de carbonate de polypropylène (PPC) est posé sur un flake repéré au préalable. Le tout est chauffé à 40 °C, ce qui permet de récupérer le flake de BN sur le tampon PPC/PDMS.
- Le flake de BN est ensuite aligné au dessus d'un autre flake d'intérêt.
- Les deux sont mis en contact, et le flake de BN est déposé en chauffant à 110 °C.
- En refroidissant le substrat à 40 °C, l'empilement BN/2D peut être récupéré avec le tampon PPC/PDMS, et déposé en chauffant par exemple sur un autre flake de BN [154, 157, 158].

Un exemple d'hétérostructure fabriquée avec cette méthode est présentée en Figure A.15b. La taille latérale des hétérostructures fabriquée est limitée par la taille du premier flake de BN [154]. Cette technique peut être réalisée en boîte à gants pour les matériaux sensibles [120], et automatisée jusqu'à un certain point (l'exfoliation et l'alignement restent manuels) [159]. Elle permet de limiter les contaminations aux interfaces, car aucun polymère n'est en contact avec l'interface entre les différents cristaux 2D, mais celles-ci ne sont jamais éliminées à 100 % [117, 151, 153, 154].

L'exfoliation mécanique permet d'isoler des feuillets de BN, et plusieurs techniques permettent ensuite de les manipuler et de fabriquer des hétérostructures. C'est toutefois un processus souvent long et fastidieux [143,154], car les flakes de BN exfoliés présentent une importante distribution en épaisseur et en taille [159] (Figure A.15c). L'homogénéité des flakes est de plus limitée par différents facteurs comme la présence de marches et de contaminants (Figure A.13b). Enfin, les cristaux de départ sont limités à une taille millimétrique dans la plupart des cas, ce qui limite la taille des flakes exfoliés, et la taille et le nombre de dispositifs pouvant être réalisés lors d'un seul processus de fabrication.

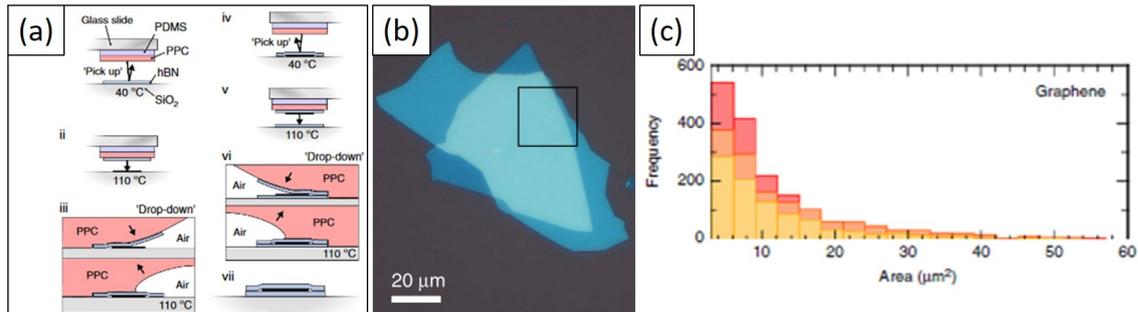


Figure A.15 – (a) Schéma de principe de la technique de fabrication d'hétérostructure BN/matériaux 2D dite 'pick up' [158]. (b) Image en MO d'une hétérostructure BN/graphène montrant l'absence de bulles de contaminants importantes avec la technique de pick up [158]. (c) Diagramme présentant la distribution de l'aire de feuillets de graphène exfoliés au scotch et transférés par la méthode pick-up pour différentes épaisseurs [159].

Une autre technique d'exfoliation se nomme l'exfoliation en phase liquide (LPE). Le principe est détaillé en Figure A.16a [160]. Les cristaux, souvent des poudres, sont dispersés dans un solvant, aqueux [161–164] ou organique [165–169], et soumis à une sonication. Cela donne des nanofeuillets ou fragments en solution, qui peuvent être récupérés par centrifugation ou directement utilisés comme encre pour de l'impression [125, 127] (Figure A.16b). Des hétérostructures peuvent être directement réalisées par impression des solutions d'encres obtenues [163] (Figure A.16c).

Comme pour l'exfoliation mécanique, les fragments obtenus par exfoliation liquide présentent des inhomogénéités en épaisseur de part la présence de marches [163, 167], et une distribution de taille et d'épaisseur [162, 163] (Figures A.16d à A.16f). L'épaisseur des nanofeuillets varie entre 1 et 20 couches, et la taille latérale maximum des feuillets est de 3 μm. Les nanofeuillets obtenus par exfoliation liquide présentent donc des inhomogénéités géométriques qui ne sont pas contrôlées.

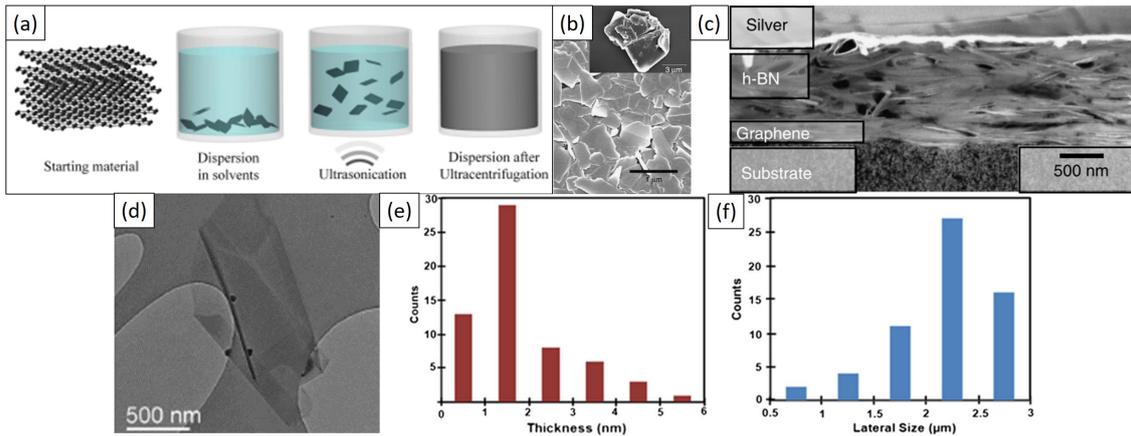


Figure A.16 – (a) Schéma de principe montrant les différentes étapes de l'exfoliation de BN par voie liquide [160]. (b) Image MEB de flakes de BN de 516 nm environ, obtenus par LPE à partir de poudre de BN, dont une image MEB d'un cristal d'environ 5 µm est présentée en encart [163]. (c) Image en microscopie électronique à transmission à balayage, (STEM, détecteur champ sombre annulaire à grand angle - HAADF) d'une coupe transverse d'une hétérostructure BN/Graphène obtenue par impression de flakes exfoliés par LPE [163]. (d) Image MET d'un feuillet de BN obtenu par exfoliation liquide [167]. Histogrammes de distribution de (e) l'épaisseur et de (f) la taille latérale de feuillets de BN obtenus par exfoliation liquide [162].

A.4.4 Performances et limitations des dispositifs à base de cristaux de nitrure de bore

A.4.4.1 Méthodes de mesure de la mobilité du graphène

Comme vu plus haut, utiliser le BN en substrat ou en encapsulant de graphène permet de conserver sa très bonne mobilité. Le h-BN issu de cristaux exfoliés est ainsi aujourd'hui couramment utilisé dans cet objectif pour la mesure de la mobilité du graphène par différents types de dispositifs : croix de Hall, transistor à effet de champ (FET), dispositif pour mesure quatre pointes. Pour cela, une hétérostructure Gr/BN ou BN/Gr/BN est fabriquée selon les méthodes vues précédemment, et des contacts en or sont réalisés avec une géométrie différente selon la méthode de mesure comme figuré sur les Figures A.17a à A.17c. La mobilité μ des électrons ou des trous dans le graphène, aussi appelée mobilité du graphène est ensuite extraite des mesures électriques de différentes manières. Les méthodes d'extraction et de modélisation des courbes sont détaillées en Annexe 2.

La plus utilisée, et pour tous les dispositifs, est de tracer la courbe conductivité σ en fonction de la tension appliquée V_g , puis de modéliser cette courbe par différents modèles pour en extraire la mobilité des porteurs. Une autre méthode pour calculer la mobilité applicable uniquement pour les FET est de tracer la courbe intensité I_{DS} en fonction de la tension appliquée V_g , et de la modéliser à nouveau en fonction de paramètres physiques et géométriques, notamment la largeur et la longueur du canal FET. Il est important de noter que la température de mesure agit sur la mobilité du graphène : la mobilité est meilleure à froid qu'à température ambiante, comme visible sur le graphique présenté en Figure A.17d [115, 116, 142, 170]. Enfin, la mobilité du graphène dépend de la densité de porteurs (trous et électrons) dans le matériau, donc de son dopage. Cette donnée n'est pas toujours indiquée par les auteurs dans la littérature, aussi nous

l'omettrons dans la suite pour plus de simplicité.

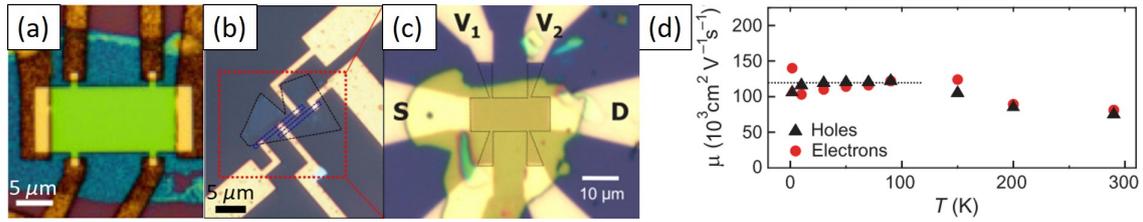


Figure A.17 – Images optiques (a) d'un dispositif de barres de Hall, (b) d'un FET et (c) d'un dispositif de mesure quatre pointes [105, 117, 170]. (d) Évolution de la mobilité des électrons et des trous dans le graphène en fonction de la température, montrant des mobilités moins élevées à température ambiante [116].

A.4.4.2 Mobilités de graphène obtenues sur un substrat de BN exfolié

Nous avons extrait de la littérature les mesures de mobilité à température ambiante du graphène en fonction de l'épaisseur du substrat de BN exfolié, pour des dispositifs Hall et FET, avec et sans encapsulation de BN. Les données sont reportées en Figure A.18a. Comme point de référence, la mobilité moyenne obtenue sur SiO₂/Si est reportée en pointillés rouges (autour de 2500 cm²V⁻¹s⁻¹). Nous pouvons déjà voir, comme mentionné au paragraphe A.3.1, que les mobilités obtenues sur BN sont pour la plupart supérieures à celles obtenues sur SiO₂. Cela est attribué à une moindre rugosité du BN par rapport au SiO₂ à l'échelle atomique, la rugosité étant une source de piège pour les porteurs de charge, ce qui est un facteur limitant fortement leur mobilité [27, 114]. Les meilleures mobilités obtenues, jusqu'à vingt fois supérieures à celles obtenues pour du graphène sur SiO₂ [111, 112, 170, 171], sont obtenues pour des hétérostructures BN/graphène/BN. Cette encapsulation permet de protéger le graphène de son environnement, notamment lors de la fabrication des contacts [157, 172]. La présence de contaminations dues au transfert du graphène étant aussi un facteur limitant [173–176], une attention particulière doit être portée à l'interface BN/graphène pour obtenir de bonnes mobilités de graphène [116].

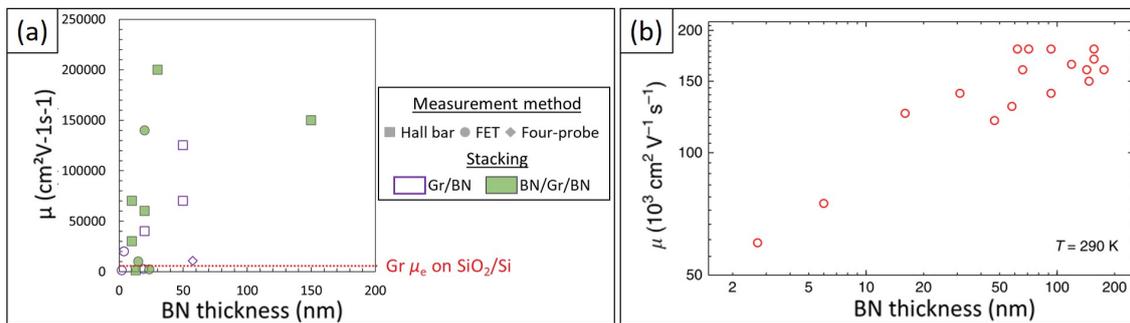


Figure A.18 – (a) Évolution de la mobilité à température ambiante du graphène en fonction de l'épaisseur du substrat en BN pour différents dispositifs : Barres de Hall (carré), FET (rond), mesure quatre pointes (losanges), fabriqués avec du BN juste en substrat (Violet vide) ou en encapsulant du graphène (vert pleins) [105, 106, 115, 117, 157, 170, 172, 173, 175, 176, 179–181]. (b) Graphique montrant l'évolution de la mobilité de monocouches de graphène encapsulées dans du BN à température ambiante en fonction de l'épaisseur du substrat de BN [117].

Le troisième point est l'effet de l'épaisseur du substrat de BN sur la mobilité du graphène : plus le BN est épais, meilleure sera la mobilité du graphène (Figures A.18a et A.18b [117]). Cela

est en partie lié au fait que la mobilité dépend de la capacité surfacique du dispositif à travers la concentration en porteurs de charge, qui elle-même dépend de l'épaisseur du BN (Annexe 2). Au cours de la thèse, Okigawa *et al.* ont montré qu'une épaisseur de 20 nm de BN était suffisante pour obtenir la mobilité intrinsèque du graphène [177].

Enfin, la mobilité du graphène est actuellement limitée par la taille des dispositifs créés, souvent micrométrique [117, 143, 149, 178]. Celle-ci est souvent contrainte par la taille des flakes exfoliés de BN [116, 117].

On voit donc par cette analyse que pour assurer d'avoir de grandes mobilités du graphène, il est crucial de maîtriser l'épaisseur du BN, disposer d'une grande surface de BN à l'échelle du wafer, et d'obtenir une interface BN/graphène la plus propre possible.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes formes de nitrure de bore hybridé sp^2 , et leurs propriétés. Nous avons rappelé l'intérêt qu'il présente à être associé à d'autres matériaux 2D, pour préserver ou renforcer leurs propriétés. Il peut jouer le rôle de substrat isolant, couche intermédiaire diélectrique ou encapsulant dans les hétérostructures de van der Waals. Nous avons présenté les cristaux massifs de BN hexagonal actuellement disponibles et les techniques de manipulation par exfoliation et d'intégration dans les dispositifs utilisés en routine par la communauté scientifique. Enfin, les performances de dispositifs à base de cristaux de nitrure de bore ont été présentés, notamment dans le cadre de son utilisation pour préserver la mobilité du graphène. Actuellement, les performances de ces dispositifs sont limitées par un manque de contrôle de l'épaisseur et la taille latérale restreinte du BN exfolié. Pour remédier à cela, il est nécessaire de développer des techniques de synthèse de films de BN permettant de contrôler l'épaisseur dans une gamme de 0.3 à 50 nm, et d'obtenir des surfaces les plus grandes possibles pour pouvoir fabriquer plusieurs dispositifs. Nous présentons un état de l'art de ces techniques dans le chapitre suivant.

Synthèse de films de nitrure de bore

Dans le but de contrôler l'épaisseur du BN hybridé sp^2 et d'obtenir de grandes surfaces, plusieurs méthodes de synthèse de film de BN hybridé sp^2 ont été développées. Leurs principes et les principaux résultats de croissance de BN hybridé sp^2 avec ces méthodes sont décrits ci-après. Puis, l'accent sera porté sur une méthode en particulier, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les résultats de croissance de BN hybridé sp^2 par CVD seront détaillés, en fonction de l'épaisseur de BN obtenu et de l'état de connaissances sur les mécanismes de croissance.

Sommaire

B.1	Méthodes de synthèse	34
B.1.1	Dépôt en couche atomique	34
B.1.2	Dépôt physique en phase vapeur	35
B.1.3	Epitaxie par jet moléculaire	36
B.1.4	Dépôt chimique en phase vapeur	37
B.2	État de l'art de la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de nitrure de bore monocouche	39
B.2.1	Synthèse de monocouche de BN sur des substrats interagissant fortement avec le BN.	40
B.2.1.1	Rhodium, ruthénium, iridium et rhénium	40
B.2.1.2	Nickel	40
B.2.1.3	Fer.	41
B.2.2	Synthèse de monocouche de BN sur des substrats interagissant faiblement avec le BN	42
B.2.2.1	Cuivre	42
B.2.2.2	Platine.	43

	B.2.2.3 <i>Autres substrats</i>	44
B.3	Etat de l'art de la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de nitrure de bore multicouches.	45
B.3.1	Synthèse de BN multicouches par diffusion à chaud	46
B.3.1.1	<i>Sur substrats catalytiques.</i>	46
B.3.1.2	<i>Sur substrats non catalytiques.</i>	47
B.3.2	Synthèse de BN multicouches par précipitation	49
B.3.3	Cas particulier du nickel	49
B.3.3.1	<i>Croissance de film de BN par CVD sur nickel</i>	49
B.3.3.2	<i>Contrôle de l'épaisseur</i>	50
B.3.3.3	<i>Mécanisme de croissance</i>	51
B.3.3.4	<i>Influence de l'orientation du nickel sur le BN.</i>	52

B.1 Méthodes de synthèse

Les principales méthodes développées pour la synthèse de film de BN sont le dépôt en couche atomique (ALD pour Atomic Layer Deposition), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'épitaixie par jet moléculaire (MBE pour Molecular Beam Epitaxie) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans ce paragraphe, le principe de chaque méthode sera décrit, ainsi que les principaux résultats obtenus.

B.1.1 Dépôt en couche atomique

Principe : Deux réactifs gazeux notés A et B sont introduits successivement dans une chambre sous vide contenant le substrat (Figure B.1a). Le premier précurseur A se décompose et s'adsorbe sur le substrat, puis réagit pour former le matériau cible lors de l'introduction du deuxième précurseur B [182]. Cela constitue un cycle de dépôt, qui est répété. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont $\text{BCl}_3 / \text{NH}_3$, $\text{BBr}_3 / \text{NH}_3$, TEMAB ($\text{C}_9\text{H}_{25}\text{BN}_3$) ou trichloroborazine. La température de dépôt est assez faible, entre 80 et 750 °C [183,184], ce qui est intéressant pour déposer du BN sur des substrats qui ne tiennent pas en température. L'ALD peut donc être utilisée sur différents substrats : métalliques [183–190,190,191] ou céramiques [26,186,192,193]. L'impact du substrat sur la qualité du BN synthétisé n'est pas étudié.

Cristallinité et empilement : Les domaines de cristallinité du BN sont submicrométriques, et la taille de domaine maximum répertoriée est de 190 nm [189]. La structure du BN est le plus souvent turbostratique [26,184,185,187,193,194] (Figure B.1b). Cela se traduit, en spectroscopie Raman, par un pic E_{2g} large, entre 37.5 et 140 cm^{-1} [26,186–188], ce qui est beaucoup plus élevé que la valeur de référence de monocristaux massifs de BN. La grande disparité des valeurs obtenues témoigne de qualités de films très variables en fonction des conditions de synthèse (principalement la température) et de l'épaisseur du dépôt.

Épaisseur, morphologie et rugosité : L'épaisseur du film est contrôlée par le nombre de cycles, entre 0.6 et 140 nm [183, 187, 193] (Figure B.1c). Le film de BN est conforme au substrat [183, 192]. La rugosité obtenue par cette technique est faible, avec des valeurs fréquemment inférieures à 1 nm [183, 186, 187, 193], pour des films de BN d'épaisseur comprise entre 7 et 90 nm.

Surfaces obtenues : Seuls Consiglio *et al.* obtiennent un dépôt à l'échelle du wafer, d'épaisseur homogène (entre 4.96 et 5.03 nm) [195].

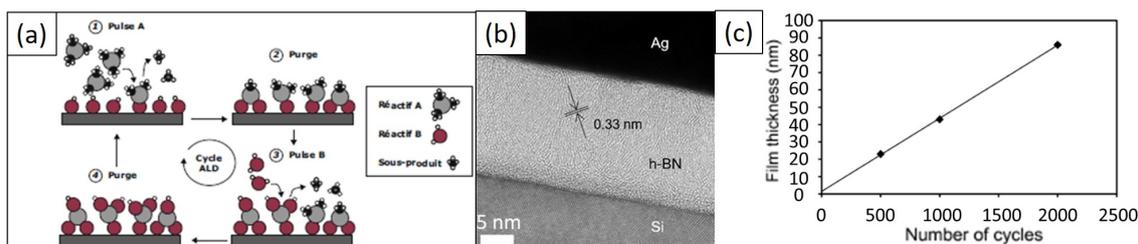


Figure B.1 – (a) Schéma de principe montrant les différentes étapes de l'ALD [182]. (b) Image MET d'un film de BN turbostratique vu en coupe [187]. (c) Graphique présentant l'évolution de l'épaisseur des dépôts de BN en fonction du nombre de cycles réalisés en ALD [193].

B.1.2 Dépôt physique en phase vapeur

L'appellation dépôt physique en phase vapeur (PVD) regroupe plusieurs techniques différentes : l'ablation laser pulsée (PLD) [196–199], l'évaporation par faisceau d'électrons [200, 201], la pulvérisation par faisceau d'ions (IBSD) [202–204], et la pulvérisation cathodique (Figure B.2a), magnétron ou non [205–212].

Principe : Dans tous les cas, une cible solide de BN est ablatée par différents moyens (laser, faisceau d'électrons ou d'ions, différence de potentiel entre deux électrodes), ce qui crée un plasma entre la cible et un substrat de croissance. Les espèces ablatées, très réactives se déposent ensuite sur le substrat et réagissent entre elles pour former le BN. Comme pour l'ALD, cette technique permet la synthèse de BN à basse température, notamment à température ambiante avec la PLD [196–200, 206, 210–212]. Ceci la rend compatible avec de nombreux substrats, et notamment les substrats organiques comme le polydiméthylsiloxane (PDMS) ou le polytéréphtalate d'éthylène (PET) [199].

Épaisseur, morphologie et rugosité : L'épaisseur du BN est contrôlée par le temps de dépôt la plupart du temps (Figure B.2b). Les épaisseurs obtenues sont très variables, entre 2 et 1000 nm. Deux exemples de films de rugosité très faibles (0.27 nm et 0.133 nm) sont obtenus [197, 201]. Les autres articles ne mentionnent pas leur rugosité.

Cristallinité et empilement : Le BN obtenu est souvent amorphe [197, 199] ou nanocristallin [197, 198], avec une taille de domaines cristallins qui peut atteindre 100 nm après un recuit à 600°C [196]. Un exemple d'image MET de BN amorphe obtenu par PLD, et la diffraction

en sélection d'aire (SAED pour selected area electron diffraction) associée sont présentés en Figure B.2c et Figure B.2d respectivement. La présence d'anneaux diffus sur la figure de diffraction atteste du caractère amorphe du BN. Les seules exceptions sont des films de BN synthétisés à haute température (1000 °C) sur nickel ou ruthénium recouvert de graphène, où du BN bien cristallisé est obtenu [202–204, 208] (Figures B.2e à B.2g). La disparité de qualité cristalline du BN obtenu se traduit par des largeurs à mi-hauteur du pic Raman E_{2g} variables selon les articles, entre 18 et 100 cm^{-1} [197, 202–204, 208, 210–212]. Elle reste toutefois bien supérieure à la référence du h-BN monocristallin massif.

Surfaces obtenues : Seuls Glavin *et al.* [199] et Meng *et al.* [204] obtiennent des dépôts à l'échelle du wafer, mais aucune caractérisation statistique du BN n'est réalisée.

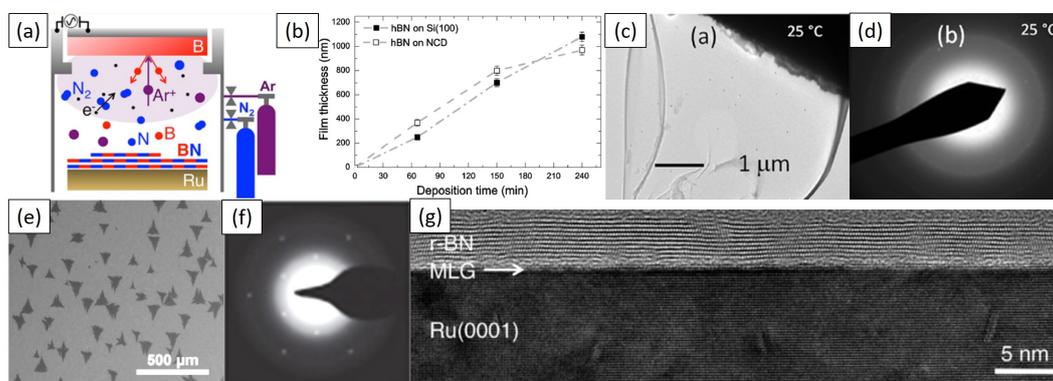


Figure B.2 — (a) Schéma de principe de la pulvérisation radiofréquence [208]. (b) Évolution de l'épaisseur de BN déposée en fonction du temps d'exposition sur deux substrats [211]. (c) Image MET en champ clair de BN synthétisé par PLD et (d) Figure SAED associée caractéristique du BN amorphe [196]. (e) Image MEB de domaines triangulaires de BN synthétisé par IBSD et (f) figure SAED d'un domaine de BN [203]. (g) Image MET en coupe d'un film de BN synthétisé sur du ruthénium recouvert de graphène [208].

B.1.3 Epitaxie par jet moléculaire

Principe : La MBE consiste en l'évaporation d'une source de bore solide (B ou B_2O_3) dans une cellule spéciale à très haute température, et l'utilisation d'un plasma de N_2 comme source d'azote (Figure B.3a). Ces précurseurs sont introduits à très basse pression, entre 10^{-10} et 10^{-5} mbar, et haute température, entre 500 et 1300 °C dans une chambre de croissance contenant un substrat, majoritairement du nickel ou de cobalt monocristallin, soit en cristal soit en couche mince orientée [24, 213–216].

Surface obtenues : Les substrats utilisés sont en général centimétriques [24, 214, 215, 217–220], mais peu d'articles caractérisent l'homogénéité du film.

Épaisseur, morphologie et rugosité : L'épaisseur du BN obtenu, varie entre la monocouche et 6 nm, mais n'est pas contrôlée. La rugosité du BN obtenue est faible pour deux articles (1.0 nm sur $1 \mu\text{m}^2$ [217] et (0.3 sur $1 \mu\text{m}^2$ [216]). Elle n'est pas précisée dans les autres articles.

Cristallinité et empilement : Le BN est en général bien cristallisé et bien empilé. Un exemple de figure de SAED est présenté en encart en Figure B.3b, avec une image MET du film de BN sur laquelle cette figure a été acquise. Celle-ci atteste de la monocristallinité du BN sur l'aire de diffraction. Un seul article étudie l'empilement des couches en section transverse en MET, et trouve un empilement de type AB [213] (Figure B.3c). La taille de domaine obtenue est au maximum de $300 \mu\text{m}$ en moyenne pour [215] (Figure B.3d), mais est plus proche de la cinquantaine de micromètres dans les autres articles [214, 216, 218, 219]. Cette grande taille de domaine se traduit en spectroscopie Raman par un pic E_{2g} en général étroit lorsqu'il est étudié, entre 9.3 et 15 cm^{-1} [216, 219, 220], ce qui se rapproche de la référence de BN massif.

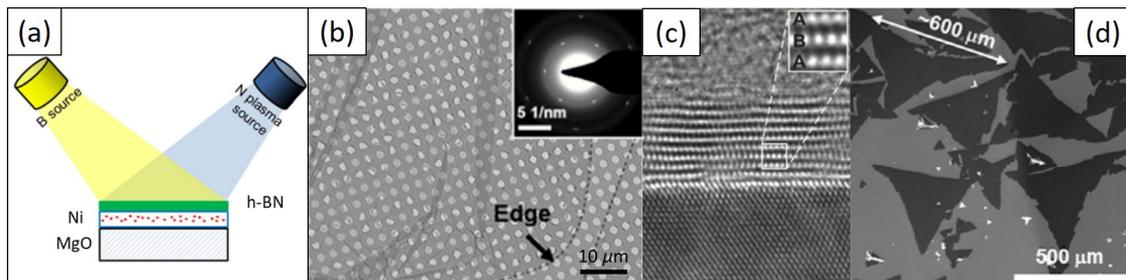


Figure B.3 – (a) Schéma de principe de la MBE [24]. (b) Image MET en champ clair d'un film de BN synthétisé par MBE sur cobalt [215]. En encart, la diffraction électronique en aire sélectionnée de ce film. (c) Image HRTEM d'un film de BN vu en coupe [213]. (d) Image en MEB de domaines triangulaires de BN d'une taille moyenne de $300 \mu\text{m}$ [215].

B.1.4 Dépôt chimique en phase vapeur

Enfin, la dernière méthode pour synthétiser des films de BN, la plus ancienne et la plus utilisée, et qui sera employée dans cette thèse, est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Elle est également développée pour la synthèse de graphène de manière industrielle [221] et des couches atomiques de TMDs [222], ce qui en fait une technique prometteuse pour la synthèse directe d'hétérostructures.

Principe : Un précurseur gazeux est envoyé dans la chambre de croissance et se décompose sous l'effet de la température et / ou de l'activité catalytique d'un substrat de croissance (Figure B.4a). Le matériau cible est synthétisé par nucléation et croissance sur le substrat. Les paramètres d'influence sont le substrat, les températures et pressions de travail, la nature et la quantité de précurseur introduit. Cette méthode prend différents noms en fonction du régime de la pression de travail : le dépôt chimique en phase vapeur est dit sous ultra haut vide (UHCVD) pour des pressions en dessous de 10^{-3} mbar, à basse pression (LPCVD) entre 10^{-3} et 400 mbar et à pression atmosphérique (APCVD).

Les précurseurs classiques utilisés en CVD pour la synthèse de BN sont l'aminoborane ou la borazine, dont les structures moléculaires sont présentées en Figure B.4b et c respectivement. L'aminoborane est un solide blanc. Chauffé en dessous de $130 \text{ }^\circ\text{C}$, il se décompose en deux précurseurs gazeux, principalement de la borazine et du BH_2NH_2 [223–226], qui réagissent ensuite pour produire du BN.

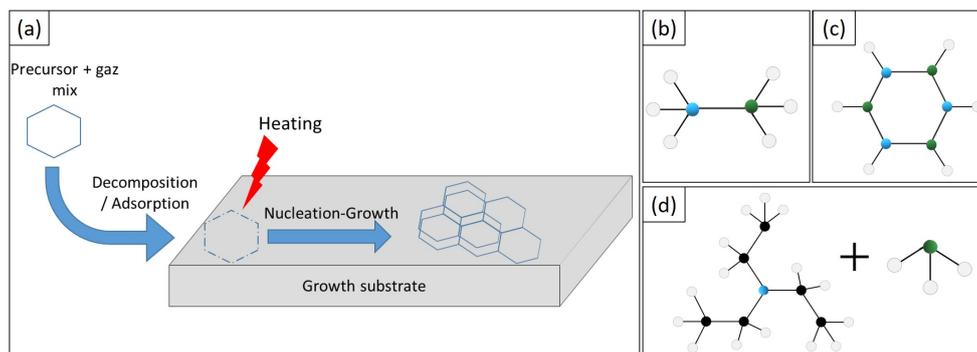


Figure B.4 – (a) Schéma de principe de la CVD. Structure moléculaire des différents précurseurs utilisés pour la synthèse de BN par CVD : (b) Aminoborane, (c) borazine et (d) triéthylborane et ammoniac. Bleu : bore, vert : azote, gris : hydrogène, noir : carbone.

La borazine est un composé aromatique non organique [227, 228], liquide à température ambiante, qui du fait de sa forte tension de vapeur [229], doit être conservée entre -15 et -4 °C. En CVD, la borazine peut donc être utilisée seule, le gaz provenant uniquement de sa tension de vapeur, ou en combinaison avec un gaz inerte porteur qui vient buller dans la borazine liquide et entraîne des molécules de gaz. Chauffée sur substrat inerte, elle polymérise [230–233], en chaîne linéaires au dessus de 70 °C, puis elle réticule au dessus de 400 °C, et céramise au dessus de 1200 °C [233]. Chauffée sur un substrat métallique elle se décompose avant de cristalliser en BN, à différentes températures en fonction du substrat [226, 234–237], comme indiqué par les données regroupées dans le Tableau B.1.

Si le substrat ne décompose pas catalytiquement les précurseurs, il faut chauffer à des températures plus élevées, de l'ordre de 1200 - 1500 °C pour obtenir du BN [238], ou utiliser des précurseurs spéciaux, les précurseurs métallo-organiques, qui se décomposent plus facilement. Un exemple de ce type de précurseur pour le bore est le triéthylborane (TEB, BC_6H_{15} , Figure B.4d), qui est utilisé en combinaison avec de l'ammoniac comme source d'azote. La technique de dépôt se nomme alors dépôt chimique en phase vapeur métallo-organique (MOCVD), ou épitaxie en phase vapeur métallo-organique (MOVPE).

Article	Substrat	Température de décomposition de la borazine (°C)	Température de synthèse du BN (°C)
[234]	Si	-120	800
[235]	Rh(111)	-73.5	826.5
[237]	Ir(111)	-23.15	826.5
[236]	Pt(111)/Ru(001)	26.5	726.5
[226]	Ni(111)	26.5	326.5

Tableau B.1 – Température de décomposition de la borazine sous ultra haut vide et de détection de BN pour différents substrats métalliques

Dans la suite est détaillé un état de l'art de la synthèse par la technique CVD, qui est la technique développée dans ce travail, en distinguant la synthèse des monocouches de celle des multicouches.

B.2 État de l'art de la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de nitrure de bore monocouche

Substrat	Différence de paramètre de maille BN-substrat (%)	Énergie d'interaction BN-substrat (eV/BN)	Méthode de calcul	Référence
Fe(110)		Strong		[252]
Co(0001)		0.23	WC	[241]
Ni(111)	0.5	0.19	WC	[241]
		0.47	PBE	[243]
Cu(111)	-2.2	0.05	WC	[241]
		0.3	PBE	[243]
Ru(0001)	-7.6	0.85	WC	[241]
		0.33	WC with corrugation	[242]
		0.54	PBE	[243]
Rh(111)	-7	0.5	WC	[241]
		0.25	WC with corrugation	[242]
		0.31	PBE	[243]
		0.37	PBE	[245]
Pd(111)		0.36	WC	[241]
Ag(111)	15.5	0.1	WC	[241]
Re(0001)		0.59	PBE	[245]
Ir(111)	8.2	0.38	WC	[241]
		0.39	PBE	[245]
Pt(111)	-11	0.19	WC	[241]
		0.07	WC with corrugation	[242]
Au(111)	14.7	0.07	WC	[241]

Tableau B.2 – Énergies d'interaction BN-substrat et différences de paramètres de maille BN-substrat pour différentes orientations cristallographiques de substrats métalliques, calculés par différentes méthodes de DFT : gradients de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ou Wu-Cohen (WC) généralisés, et WC en prenant en compte les corrugations des couches (WC with corrugation).

Il existe de nombreux substrats métalliques permettant d'obtenir une monocouche de BN par CVD. On peut classer les substrats en fonction de leur nature chimique et la force de leur interaction avec le BN, ainsi que des différences de paramètre de maille BN-substrat. Les données des études sur les interactions substrats / BN par calcul DFT [239–246], et expérimentalement [247–251] sont reportées dans le Tableau B.2. Les interactions diminuent lorsqu'on parcourt de gauche à droite une ligne du tableau périodique des éléments [241]. Nous proposons de détailler, dans les paragraphes suivants, la structure et la qualité des monocouches de BN synthétisées sur

ces substrats, en distinguant les interactions BN/substrats fortes (rhodium, ruthénium, iridium, rhénium, nickel) et les interactions BN/substrats faibles (cuivre, platine, argent, or).

B.2.1 Synthèse de monocouche de BN sur des substrats interagissant fortement avec le BN

B.2.1.1 Rhodium, ruthénium, iridium et rhénium

Des monocouches de BN ont été obtenues par UHCVD à partir de borazine sur Rh(111) [235,253–261], Ru(0001) [262–265], Ir(111) [237,266–269], et à partir d’aminoborane sur Re(0001) [245, 270]. La croissance est limitée à la monocouche par un suivi in-situ. Quel que soit le substrat, les monocouches présentent des topologies particulières. Les caractérisations en STM et LEED (Figures B.5a et B.5b), révèlent une structure de couche corruguée qui donne sur les images STM un motif régulier constitué de pores et de replis de quelques nanomètres de période, et des hauteurs de pores faibles (<0.2 nm). Ces corrugations sont dues au fait que la couche de BN interagit fortement avec le substrat, mais qu’elle présente également une forte différence de paramètre de maille avec lui. Les atomes de bore et d’azote ne sont donc pas toujours dans la même position par rapport aux atomes du substrat, et cela impacte la force des interactions qu’ils peuvent former avec eux, donc la distance des atomes de B et de N au substrat [250, 256] (Figure B.5c). Ces monocouches ondulées sont synthétisées à l’échelle du wafer pour le rhodium [259, 260].

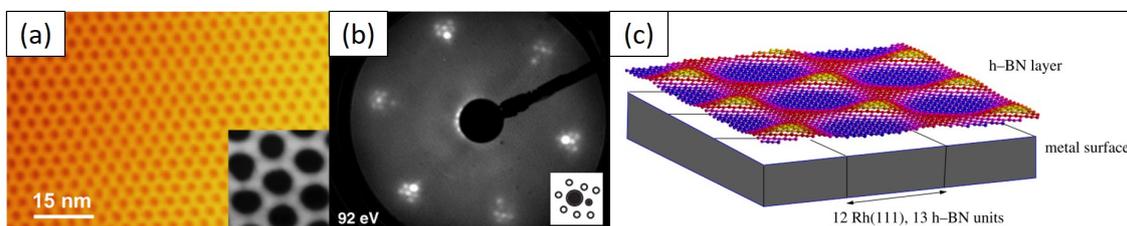


Figure B.5 – (a) Image STM d’une monocouche de BN sur Rh(111) montrant le motif créé par les corrugations du BN [260]. (b) Motif LEED de la surface de Rh(111) recouverte de BN, et schéma en encart permettant d’identifier les différents spots satellites d’une réflexion de la surface de rhodium (grand rond noir) : celui de la surface de rhodium (grand et plein), celui de la monocouche de BN (petit et plein) et ceux produits par la corrugation du BN (petits et vides) [253]. (c) Schéma de la couche corruguée sur la surface de Rh(111) [240]. La périodicité est de 13 mailles de BN et de 12 mailles de Rh(111).

B.2.1.2 Nickel

Un autre exemple de substrat interagissant fortement avec le BN est le nickel [250]. Contrairement aux substrats de rhodium et ruthénium, aucune corrugation n’est observée sur les substrats de Ni(111) [243] par les études de synthèse de BN par UHCVD [248, 249, 271–283], grâce à la très faible différence de paramètre de maille entre le BN et le Ni (0.5%, [284]). Les autres orientations de nickel sont peu étudiées en UHCVD [284, 285].

Dans presque tous les cas, des domaines monocouches de forme triangulaire ou une monocouche continue de BN épitaxiée sur le substrat de Ni(111) sont obtenus [272, 278, 279, 281, 283].

La forme triangulaire des domaines est due à la symétrie ternaire d'un plan de BN. La taille de domaine maximum observée est de $130 \mu\text{m}$ [280] (Figure B.6a).

Le positionnement de la couche de BN sur le substrat de nickel orienté (111) a beaucoup été étudié dans ces articles [239,272,274,275,282,286], principalement par LEED. Il a été conclu des études expérimentales et des modélisations que les atomes d'azote se situaient préférentiellement à l'aplomb des atomes de surface de nickel, et que les atomes de bore se trouvaient dans les sites fcc ou hcp du nickel, comme schématisé en Figure B.6b. Des analyses par spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayon X (Near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) montrent par ailleurs une hybridation entre les substrats de nickel et le BN [248–250, 271,278,279,282,283] (Figure B.6c).

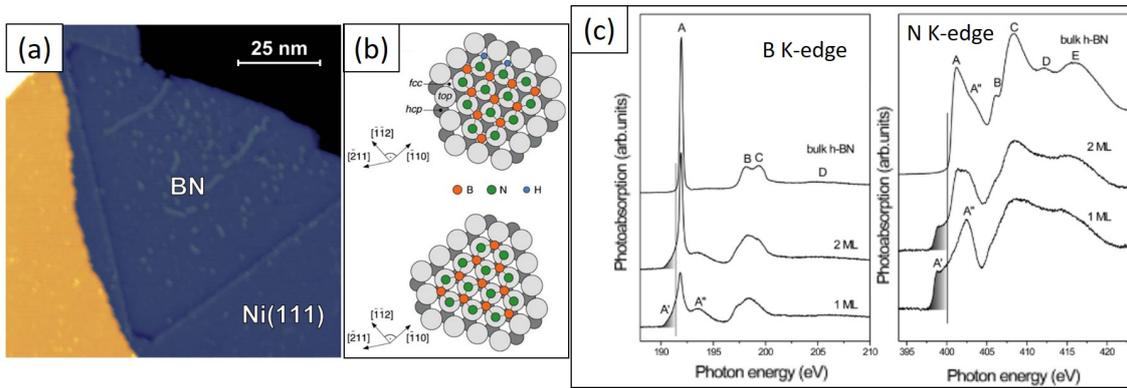


Figure B.6 – (a) Image STM du substrat de Ni(111) partiellement d'un îlot de BN [280] (b) Modèles en vue de dessus d'îlots de BN en configurations $(N,B)=(top, fcc)$ (haut) et $(N,B)=(top, hcp)$ (bas) [286]. (c) Spectres NEXAFS de films de h-BN sur Ni(111) au seuil B 1s (gauche) et au seuil N 1s (droite). Les parties ombragées correspondent à des états inoccupés proches du niveau de Fermi et accessibles grâce à l'hybridation $3d-\pi$ [248]

D'autres auteurs obtiennent de la monocouche par LPCVD en jouant sur la quantité de précurseurs introduits ou le traitement de surface, à la fois sur Ni(111) [287], et sur des feuillettes de nickel polycristallins [85, 288, 289]. Dans ce dernier cas, il y a des joints de grains dans la couche de BN, au niveau des joints de grains du nickel [85, 288]. La taille de domaine maximale obtenue est de $500 \mu\text{m}$, sur un film de nickel orienté (111) [287].

B.2.1.3 Fer

Enfin, un dernier exemple de substrat interagissant fortement avec le BN sur lequel une monocouche a été obtenue est le fer [252, 290–293]. Le bore et l'azote sont assez solubles dans le fer, de l'ordre de 0.1 at% pour le bore [294] et 0.4 at% pour l'azote [295] à 1150 et 600 °C respectivement, ce qui complique la limitation de la croissance à la monocouche. Les auteurs proposent de travailler à très basse pression (autour de 10^{-7} mbar) [252] ou de saturer le substrat en carbone ou en azote pour limiter la dissolution des précurseurs et leur précipitation en multicouches [290–293] (Figure B.7a). Sur des feuillettes de fer polycristallins, des domaines isolés triangulaires de BN sont obtenus pour de faibles durées d'exposition. Ces domaines coalescent jusqu'à former une monocouche continue [290, 292] (image MEB à droite de Figure B.7a). Sur Fe(110), la monocouche est ondulée [252] (Figure B.7b).

Cristallinité La taille maximale de domaine isolé est de 1 mm [293] (Figure B.7c). Les monocouches obtenues sont bien cristallisées et monodomaines sur plusieurs centaines de microns, comme illustré sur les diffractions électroniques présentées en Figure B.7d [290, 292, 293]. Les largeurs à mi-hauteur du pic Raman E_{2g} varient entre 15 et 30 cm^{-1} [290, 291, 293], ce qui est plus élevé que la référence de h-BN massif.

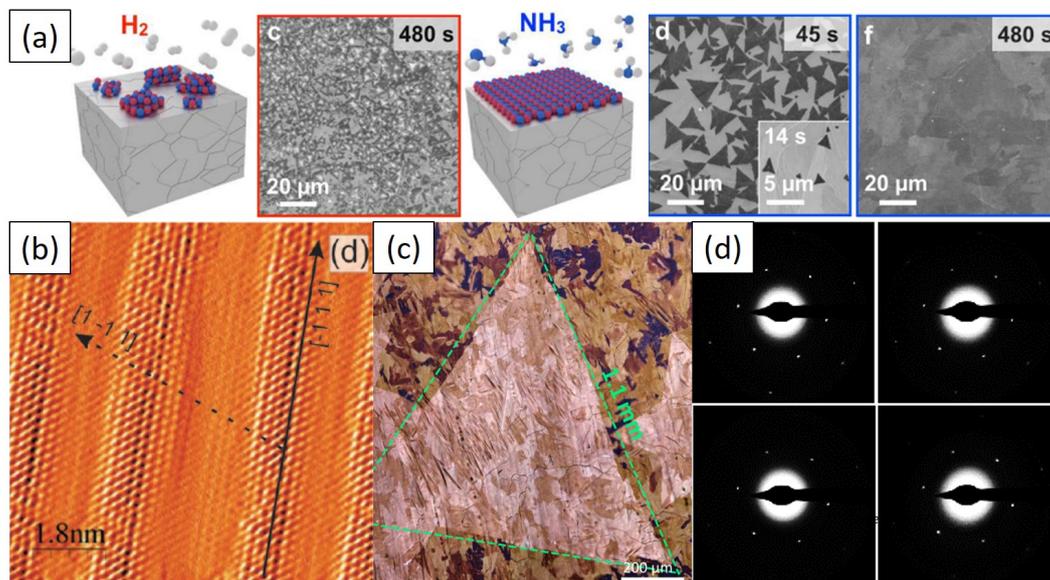


Figure B.7 – (a) Images MEB de domaine de BN sur des feuillets de fer recuit sous H_2 et recuit sous NH_3 pour respectivement 480 s et 45 s et 480 s d'exposition à la borazine [290]. (b) Image STM haute résolution d'une monocouche de BN sur Fe(110), montrant l'ondulation de la couche dans une direction [252]. (c) Image en microscopie optique d'un domaine de BN monocouche millimétrique synthétisé sur un feuillet de fer [293] (d) Figures SAED d'une monocouche de BN montrant une absence de rotation de la figure de diffraction à 250 μm de distance [293].

B.2.2 Synthèse de monocouche de BN sur des substrats interagissant faiblement avec le BN

B.2.2.1 Cuivre

Le BN interagit moyennement voire faiblement avec le cuivre [241], et la différence de paramètre de maille avec le Cu(111) est de 2 %. Des exemples de croissance de monocouche sur des substrats de Cu(111), et sur des films polycristallins de cuivre par UHCVD, LPCVD et APCVD ont été rapportés. Au cours de la synthèse, des domaines triangulaires de BN se forment par diffusion du bore et de l'azote, puis coalescent pour former une monocouche continue à chaud [296, 297] (Figures B.8a et B.8b). La croissance est limitée à la monocouche en jouant sur les paramètres de synthèse comme la durée d'exposition, la pression et la quantité de précurseurs [297–299].

Cristallinité : La monocouche de BN obtenue sur cuivre est en général bien cristallisée, ce qui est vérifié par LEED et SAED (Figure B.8c). Sur substrats polycristallins, la taille des domaines est limitée au maximum à la taille des grains de cuivre. En effet il se forme des défauts aux joints de grain [288, 300], et l'orientation cristallographique des grains de cuivre impacte la morphologie des domaines de BN obtenus [297, 298, 301–303] et leur orientation [297, 303] (Figure B.8d). Un

travail important a donc été réalisé pour agrandir la taille des domaines, en jouant à la fois sur la préparation de substrat [299, 304–307] et sur les paramètres de synthèse [298, 301, 302, 308–311]. La meilleure taille de domaine isolé obtenue est de $300\ \mu\text{m}$ [312] (Figure B.8e). Un exemple de croissance d'une monocouche monocristalline sur $100\ \text{cm}^2$ a été réalisé par [299], en recristallisant un feuillet de cuivre polycristallin en Cu(110). Les études Raman réalisées montrent un pic E_{2g} d'une largeur à mi-hauteur variable, comprise entre 14 et $47\ \text{cm}^{-1}$ [313–323].

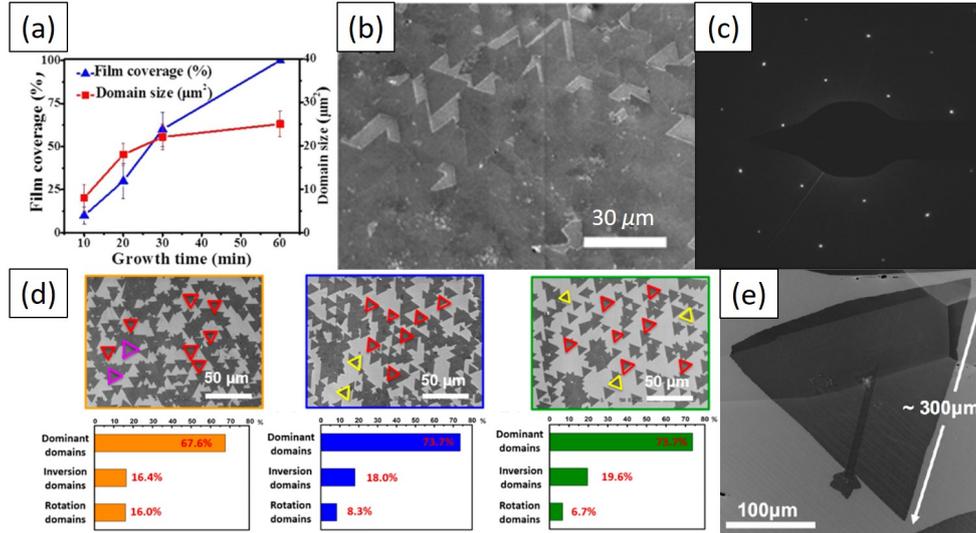


Figure B.8 – (a) Graphique de l'évolution du taux de couverture (Triangles bleus) et de la taille de domaine (Carrés rouges) de BN sur cuivre en fonction de la durée de croissance [310]. (b) Image en MEB de domaines triangulaires de BN fusionnés [297]. (c) SAED d'un film de BN monocouche synthétisé sur cuivre [296]. (e) Image MEB d'un domaine de BN triangulaire [312]. (d) Impact de l'orientation cristallographique du cuivre sur les différentes orientations des domaines de BN [297] : première ligne : images MEB de grains d'orientations cristallographiques différentes, deuxième ligne : pourcentage des différents types de domaine dans chaque grain des images de la première ligne.

B.2.2.2 Platine

Un autre substrat interagissant peu avec le BN est le platine. Sur ce substrat, la croissance de BN est limitée à la monocouche, et le taux de couverture par le BN est contrôlé par le temps d'exposition au précurseur de bore et d'azote [324–329].

Cristallinité : Les monocouches obtenues sont généralement bien cristallisées [326, 329, 330] (Figure B.9a). Cette qualité cristalline des couches se traduit sur les spectres Raman par des largeurs à mi-hauteur du pic E_{2g} du BN comprises entre 13 et $23\ \text{cm}^{-1}$, ce qui est inférieur à ce qui est obtenu sur cuivre [325–327, 329, 330]. Sur Pt(111) et Pt(110), la monocouche de BN présente des superstructures de corrugations différentes, moins marquées que sur Rh(111) [324, 328, 331, 332]. Sur Pt(111), plusieurs arrangements de la monocouche de BN sur la surface sont possibles, ce qui peut compliquer la tâche pour obtenir une monocouche monocristalline de BN [333] (Figure B.9b). Lorsque la synthèse est réalisée sur des substrats polycristallins, la taille des grains de BN obtenus est limitée par la taille des grains du platine sous-jacent, car l'orientation cristallographique du platine impacte l'orientation des domaines de BN [327, 330]. Pour augmenter la taille des grains de platine et par conséquent la taille des domaines de BN,

Wang *et al.* proposent d'exploiter la recristallisation de platine polycristallin par la borazine [329]. Ceci conduit à l'obtention de mono domaines triangulaires de BN jusqu'à 0.6 mm de côté, non orientés qui coalescent en monocouche en exposant plusieurs minutes à la borazine (Figures B.9c et B.9d).

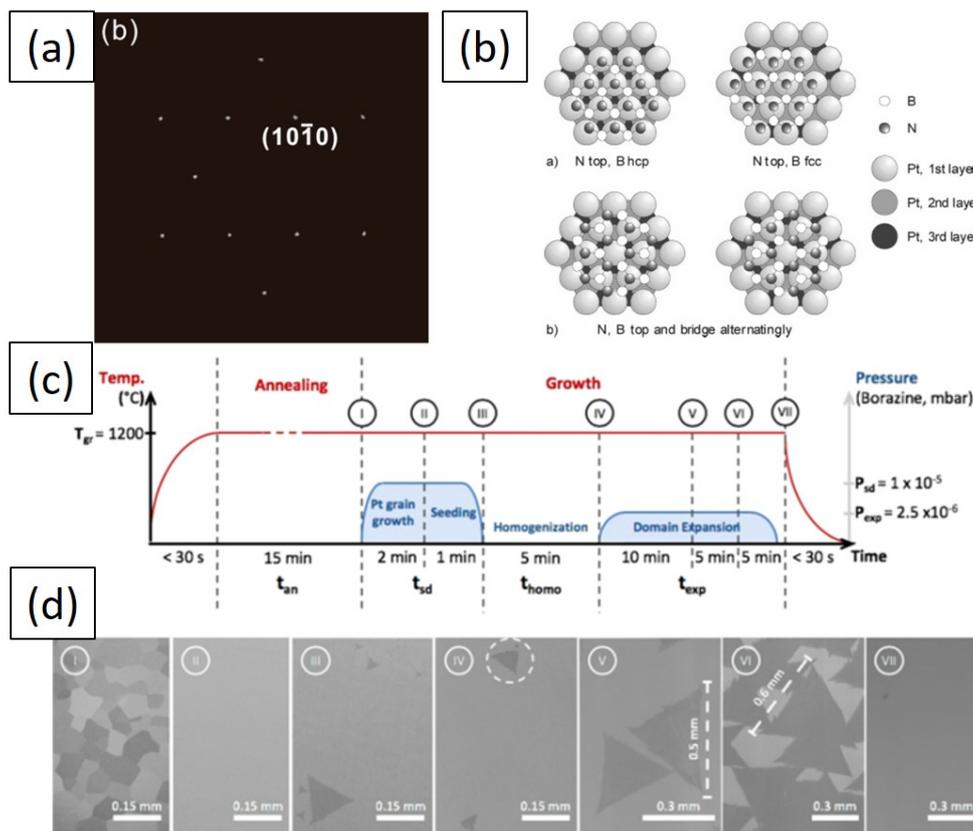


Figure B.9 – (a) Figure SAED d'une aire de $4 \mu\text{m}^2$, montrant un réseau de tâches de diffraction très ponctuelles [326]. (b) Schéma montrant les différentes configurations possibles pour l'arrangement d'une monocouche de BN sur un substrat de Pt(111) [333]. (c) Diagramme du processus de synthèse d'une monocouche de BN sur platine avec pré-traitement de recristallisation du platine à la borazine [329]. (d) Images MEB montrant le BN à différents stades de croissance [329].

B.2.2.3 Autres substrats

Des exemples existent de croissance de monocouche sur des substrats d'argent (111) [334], (110) [335] et d'or liquide [336], qui interagissent très faiblement avec le BN. Sur ces substrats, il n'y a pas d'orientation particulière des domaines de BN [334–336], et sur l'or liquide, ils s'alignent pendant l'exposition à la borazine, et coalescent (Figure B.10a). La monocouche obtenue ne présente aucun joint de grains apparent après transfert sur une surface de 9 cm^2 , et elle est monocristalline sur au moins 16 mm^2 (Figure B.10b et c).

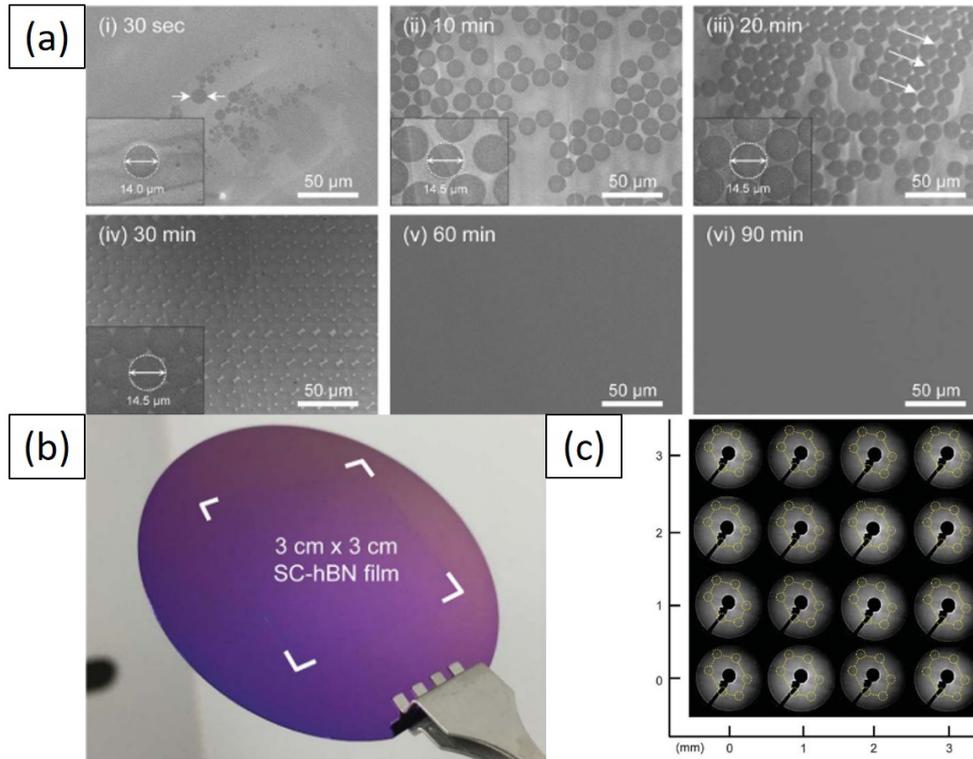


Figure B.10 – (a) Evolution de la croissance du film de BN sur l'or suivie par MEB. Les flèches indiquent un alignement des grains de BN [336]. (b) Photographie d'une monocouche de BN transférée sur un wafer de SiO_2/Si [336]. (c) Clichés de diffraction LEED du film de BN sur le substrat d'or sur une aire de 4×4 mm [336].

En conclusion, la croissance de monocouche de BN de qualité cristalline élevée est bien maîtrisée sur différents substrats au début de la thèse. La morphologie de la couche obtenue dépend des interactions et de la différence de paramètre de maille entre le substrat et le BN : si l'interaction et la différence de paramètre de maille sont fortes, alors la monocouche présentera une topologie particulière et sera corruguée sur la surface. Si l'interaction est faible ou forte avec une faible différence de paramètre de maille, la monocouche sera plane, et de grands domaines de BN monocristallins, jusqu'au mm, peuvent être obtenus. Pour limiter la croissance à la monocouche, les auteurs se placent souvent sous ultra-haut vide, avec peu de précurseurs injectés, et un suivi in-situ qui permet de stopper la croissance quand la monocouche de BN est complète.

B.3 Etat de l'art de la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de nitrure de bore multicouches

Tous les substrats ayant permis d'obtenir une monocouche de BN ne sont pas adéquats pour obtenir du BN multicouches par CVD. En effet dans certains cas, le taux de décomposition des précurseurs chute drastiquement après la synthèse d'une monocouche complète de BN. C'est par exemple le cas du platine ou du rhodium [324]. Plus généralement, la croissance de BN multicouches va moins dépendre de l'interaction BN-substrat que du mécanisme de croissance des couches (couche par couche ou *Frank-Van der Merwe*, îlots ou *Volmer-Weber*...), et donc de la diffusivité des précurseurs (à la fois molécules et atomes) sur et dans le substrat. Dans

ce qui suit, nous proposons de classer les substrats catalytiques et non catalytiques en fonction du mécanisme de croissance des couches de BN, soit diffusion à chaud, soit précipitation. Une section particulière est dévolue à la croissance sur nickel qui est le substrat de croissance utilisé dans le travail de thèse.

B.3.1 Synthèse de BN multicouches par diffusion à chaud

B.3.1.1 Sur substrats catalytiques

Nous exposons ici le cas du cuivre, dans lequel la solubilité du bore est de 0.29% à 1000 °C [337], et celle de l'azote est faible [296, 338]. Comme vu précédemment, la monocouche croît par diffusion de l'azote en surface et par diffusion du bore en surface et en volume du cuivre [296, 339]. Pour les multicouches, le mécanisme proposé est la nucléation à chaud sur la première couche de BN par diffusion des précurseurs [296, 312] (Figure B.11a).

Épaisseur et rugosité : La synthèse par LP ou APCVD sur des feuillets de cuivre polycristallin conduit à des films de BN d'épaisseurs variables comprises entre 0.9 et 100 nm [313–317, 319, 321–323, 339–345]. La diffusion des précurseurs étant uniquement en surface, les épaisseurs peuvent être contrôlées par la pression de synthèse [319, 342], la durée de croissance [340] ou le taux de précurseur [322, 323, 340]. La rugosité du film de BN n'est pas beaucoup étudiée, et celles obtenues sont variables (entre 11 nm sur une surface de $36 \mu\text{m}^2$ et une épaisseur de BN 30 nm [315] et proche de 1 nm pour une épaisseur de 2.1 nm [314] et des surfaces de $1 \mu\text{m}^2$ [321]). De manière générale, les auteurs observent une dégradation de la qualité du BN avec l'épaisseur, signalée par l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} du BN et une augmentation de la rugosité du film [319, 322, 342, 346] (Figure B.11b). Cette dégradation peut être attribuée à une passivation rapide du substrat et donc des difficultés à décomposer les réactifs [319].

Morphologie : La rugosité importante du BN obtenu peut être en partie expliquée par la présence de plis dans le BN [317, 321, 322, 341, 343], dus soit à la différence de coefficient d'expansion thermique entre le BN et le substrat de cuivre (-2.7 K^{-1} pour le BN dans le plan et 38 K^{-1} pour le BN hors du plan contre 17 K^{-1} pour le cuivre) [321], soit aux joints des grains des substrats polycristallins [341] (Figure B.11c).

Cristallinité et empilement : La plupart des films de BN obtenus sont polycristallins, avec des tailles de domaines comprises entre 0.01 [340] et $35 \mu\text{m}$ [312]. Le BN présente le plus souvent un empilement turbostratique [313, 316, 317, 340, 342], comme illustré par la figure de diffraction sous forme d'anneaux en Figure B.11d [340], bien que quelques articles montrent des séquences AA' et/ou AB pour des îlots de BN [19, 312, 339]. Nous avons tracé pour les 13 articles référencés un histogramme des largeurs à mi-hauteur du pic E_{2g} en Figure B.11e. La distribution est étalée avec des valeurs comprises entre 11.7 et 55 cm^{-1} . Certaines valeurs sont étonnamment basses au regard de l'empilement turbostratique des films avec des petites tailles de domaines.

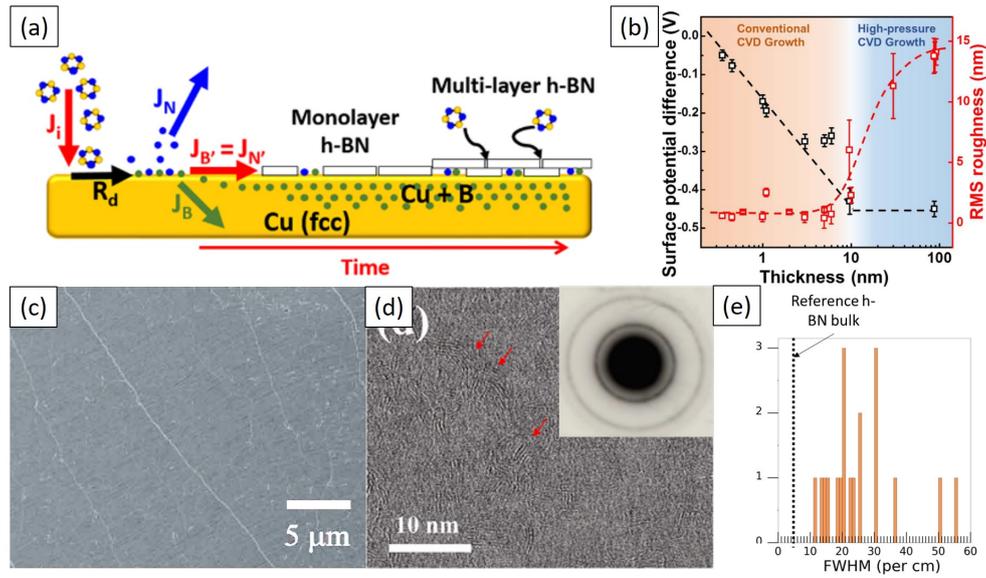


Figure B.11 – (a) Schéma du mécanisme de synthèse de BN multicouches sur cuivre [296]. (b) Différence de potentiel de surface (noir) et rugosité RMS (rouge) du BN multicouches transféré sur SiO_2/Si en fonction de l'épaisseur de BN [342]. (c) Image MEB d'un film de BN multicouches montrant les plis dans le film [341]. (d) Image en champ clair en TEM d'un échantillon de BN de plus de 10 nm d'épaisseur [340]. Les flèches rouges indiquent la présence de franges de réseau. L'encart présente la figure SAED de l'échantillon sur une aire de $2 \mu\text{m}$. (e) Distribution des largeurs à mi-hauteur du pic Raman E_{2g} du BN pour des multicouches synthétisées sur cuivre [312–317, 319, 321–323, 341, 346, 347].

Enfin, la méthode LPCVD sur cuivre à partir de borazine est celle employée par Graphene supermarket pour la commercialisation de films de BN multicouches. Ceux-ci ont une épaisseur de 13 nm, une rugosité de 2 nm [176] et sont de type turbostratique. Ce film a été intégré dans des dispositifs à l'échelle centimétrique dont nous détaillerons les performances au Chapitre C.

B.3.1.2 Sur substrats non catalytiques

Comme vu au paragraphe précédent, la passivation du substrat de cuivre lors de la synthèse de BN multicouches entraîne une réduction importante du taux de réaction, et une perte de qualité du BN avec l'épaisseur [319]. Pour s'affranchir de ce problème, l'utilisation de substrats non catalytiques est envisagée. Le taux de réaction dépendra ainsi uniquement de paramètres extérieurs au substrat et à l'épaisseur du BN, comme la pression ou la température. C'est le cas de l' Al_2O_3 , ou du SiC , utilisés principalement avec des précurseurs métallo-organiques comme source de bore (paragraphe B.1.4), et un flux de NH_3 comme source d'azote. Quelques exemples de croissance de BN avec des précurseurs habituels sont à relever [238, 318, 348–351], mais la cristallinité des films obtenus est en général faible.

Épaisseur et rugosité : Les épaisseurs obtenues en MOCVD sur Al_2O_3 varient entre 0.6 et $2.500 \mu\text{m}$. Le ratio N/B permet de contrôler l'épaisseur du film de BN [352, 359, 360]. Trois modes de croissance ont été identifiés [352–354, 358, 359, 361, 364–366] (Figure B.12a) : un mode de croissance par îlots, donnant des films épais et rugueux pour un faible ratio N/B (carrés sur le graphique), un mode de croissance couche à couche pour les rapport N/B intermédiaire (triangles), et un mode 2D auto-terminé (ronds), donnant des films peu rugueux (entre 0.07

et 0.6nm) limités à quelques couches de BN (entre 1.6 et 2.5 nm). Le seuil de transition entre croissance continue et auto-terminée dépend de la pression et de la température de synthèse [352, 359, 360]. La rugosité augmente drastiquement avec l'épaisseur de BN : elle est multipliée par 10 entre des films de 5 nm et de 15 nm (Figure B.12b).

Qualité cristallographique et chimique : Les films de BN obtenus en MOCVD sont nanocristallins [353, 357] ou avec des domaines de taille inférieure à 1 μm [354, 363] (Figure B.12c). Par ailleurs, des défauts chimiques (lacunes d'azote et contaminations carbonées et oxygénées) sont détectés dans les films de BN [360, 366]. Nous avons reporté les valeurs de largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} sur l'histogramme en Figure B.12d. La distribution est large, avec des valeurs comprises entre 21 et 46 cm^{-1} , ce qui traduit la faible qualité cristalline des films de BN obtenus. Cette largeur à mi-hauteur est impactée par le mode de croissance du BN, et est meilleure pour des films synthétisés selon un mode de croissance 2D auto-terminé [359].

Empilement : Malgré la petite taille des domaines obtenus, les séquences d'empilement obtenues pour le BN synthétisé par MOCVD sont assez discutées par le groupe de l'université de Linköping [354–356, 363, 364, 366, 367]. Sur SiC et Al_2O_3 ce groupe obtient du r-BN [356, 363, 367, 368] (Figure B.12e). Sur Al_2O_3 avec une couche buffer d'AlN, les analyses en DRX montraient également la croissance de r-BN [364, 366], mais des analyses MET en coupe transverse ont mis en évidence la croissance de h-BN sur 4 nm, puis une transition vers du r-BN [354, 363, 367] (Figure B.12f). La différence d'empilement entre le SiC et l' Al_2O_3 avec buffer AlN est attribuée à la présence de contraintes induites par le substrat. Lorsque l'épaisseur du film augmente, celles-ci diminuent, ce qui explique la transition entre les empilements h-BN et r-BN après quelques nanomètres.

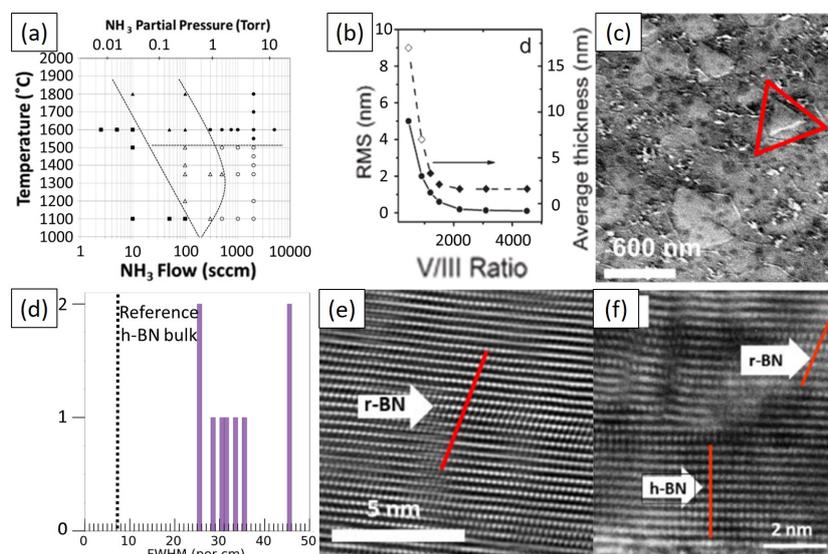


Figure B.12 – (a) Diagramme température-flux de NH_3 pour un flux de TEB fixé [352]. Les lignes pointillées montrent les frontières approximatives des différents régimes de dépôt. Croissance en îlots (carrés), couche à couche (triangles) et auto-terminée (rond). (b) Graphique de l'évolution de l'épaisseur (losange) et de la rugosité (rond) en fonction du rapport B/N [353]. (c) Image MEB de film de BN sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, où un îlot de BN est entouré en rouge [354]. (d) Distribution des largeurs à mi-hauteur du pic Raman E_{2g} du BN pour des multicouches synthétisées sur Al_2O_3 par MOCVD [352, 353, 355–362]. Images MET de BN déposé sur (e) (0001) 6H-SiC et (f) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une couche buffer d'AlN [363].

B.3.2 Synthèse de BN multicouches par précipitation

Le nitrure de bore multicouches peut également se former lors du refroidissement par un mécanisme diffusion-précipitation, schématisé en Figure B.13a. Le précurseur gazeux se décompose sur le substrat, et le bore et l'azote se dissolvent dans le volume. Au refroidissement, ces éléments ségrègent vers la surface provoquant la formation des couches de BN par précipitation sur le substrat. C'est le mécanisme de croissance de BN sur les substrats de fer et ses alliages [290, 369, 370] car le bore et l'azote sont solubles à 0.1 at% et 0.4 at% dans le fer à 1100 et 1600 °C respectivement [294, 371]. L'épaisseur du film de BN est alors contrôlable par la vitesse de refroidissement [369]. Les épaisseurs obtenues sont comprises entre 5 et 15 nm, avec des rugosités de 0.2 nm, ce qui est très faible [369].

L'empilement des couches est régulier, sur fer et les alliages fer-nickel (Figure B.13b), et l'empilement trouvé est l'empilement AB des couches sur des substrats de fer [339]. La plus grande taille de domaine monocristallin obtenu est de 4000 nm² [369] (Figure B.13c), et la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} est très faible [369, 370] (10 cm⁻¹ et 17 cm⁻¹ pour des épaisseurs de film de de 17.8 et 2-5 nm), ce qui témoigne de la qualité cristalline du BN obtenu. La largeur à mi-hauteur est de plus homogène sur plus de 800 spectres (Figure B.13d), traduisant l'uniformité du film, obtenue dans cet exemple par l'ajout de nickel dans le fer [370].

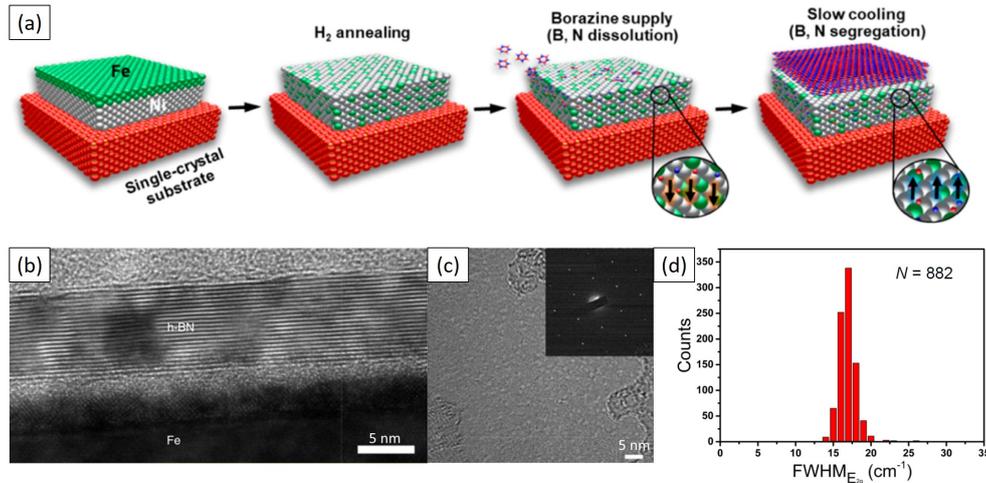


Figure B.13 – (a) Schéma de principe de la synthèse de multicouches de BN sur un alliage Fer-Nickel [370]. (b) Image MET en coupe d'un film multicouches de BN synthétisé sur fer [369]. (c) Image MET en champ clair d'un film de BN multicouches [370]. En encart, figure SAED du film. (d) Distribution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman E_{2g} du BN pour des multicouches synthétisées sur un alliage fer-nickel [370].

B.3.3 Cas particulier du nickel

B.3.3.1 Croissance de film de BN par CVD sur nickel

Nous dédions cette section au cas de la croissance de multicouches de BN sur nickel. Les premières études de croissance de multicouches ont été réalisées sur des monocristaux de nickel orientés (100) et (111) [277, 285], puis, plus récemment, sur des feuillets de nickel polycristallins [85, 95, 124, 276, 281, 288, 289, 316, 372–381], et enfin sur des pseudosubstrats composés de films

minces de nickel orientés (111) déposés sur un support d' Al_2O_3 [382, 383]. Les températures de synthèse sont comprises entre 800 et 1100 ° C.

Épaisseur et morphologie : Le BN obtenu se présente majoritairement sous la forme de films continus à l'échelle du substrat de synthèse utilisé (entre l'échelle millimétrique et centimétrique, Figure B.14a). Les épaisseurs sont variables et comprises entre la monocouche et jusqu'à 50 nm [85, 95, 124, 276, 277, 285, 372–377, 379–387]. Le contrôle de l'épaisseur des films obtenus fera l'objet d'un paragraphe dédié dans la suite du chapitre.

Cristallinité et empilement : Le BN obtenu est dans la plupart des cas bien cristallisé et monocristallin sur l'aire sélectionnée par SAED (Figure B.14b) [316, 327, 374, 375, 379–381, 384, 387]. La taille de domaine et les séquences d'empilement ne sont pas étudiées. Nous avons tracé en Figure B.14c un histogramme des largeurs à mi-hauteur du pic E_{2g} pour différents articles [85, 95, 124, 276, 288, 289, 372–386]. Les valeurs sont très dispersées entre 13 à 50 cm^{-1} et élevées par rapport aux cristaux massifs.

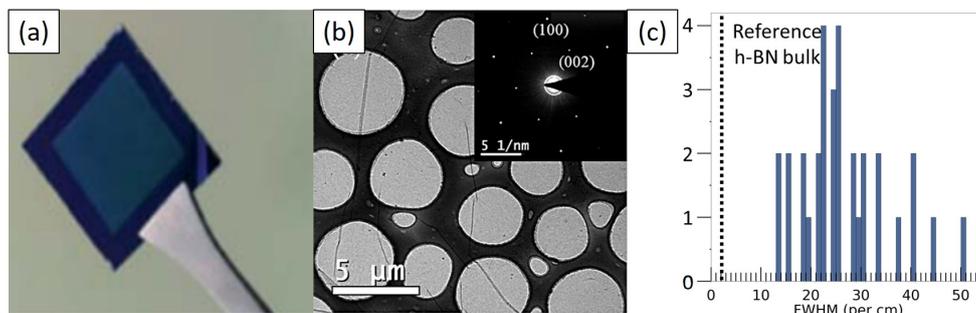


Figure B.14 – (a) Photo d'un film de BN synthétisé sur nickel et transféré sur SiO_2/Si [375]. (b) Image TEM en champ clair d'un film de BN transféré sur une grille, avec en encart la figure de SAED du film d'une aire de $16 \mu\text{m}^2$ [385]. (c) Histogramme de distribution de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} du BN hybridé sp^2 multicouche synthétisé sur nickel par CVD en spectroscopie Raman [85, 95, 124, 276, 288, 289, 372–386].

B.3.3.2 Contrôle de l'épaisseur

Seuls quelques articles présentent des études de variations de paramètres conduisant à un contrôle de l'épaisseur [85, 289, 372, 376, 384, 385, 387].

Le paramètre le plus utilisé pour agir sur l'épaisseur est la quantité de précurseur, contrôlée directement par le volume injecté et/ou par la durée d'exposition [85, 289, 372, 384, 385], ou indirectement via la température des précurseurs, comme le montrent les données compilées sur la Figure B.15a [85, 376].

Un autre paramètre est la pression de synthèse. Comme nous l'avons vu au paragraphe B.2.1.2, en UHV sur nickel les auteurs obtiennent uniquement une monocouche de BN. Nous avons tracé sur la Figure B.15b les épaisseurs de BN référencées en fonction de la pression de travail. Pour les synthèses en LPCVD et APCVD, des films d'épaisseurs comprises entre la monocouche et 50 nm peuvent être obtenus.

La vitesse de refroidissement est également étudiée comme paramètre pour contrôler l'épaisseur de BN. Peu ou pas de variation est observée pour des vitesses de refroidissement entre 5 et 75 °C/min [379, 385, 387]. Sonde *et al.* indiquent toutefois que cela peut être dû à une gamme de vitesse de refroidissement trop réduite.

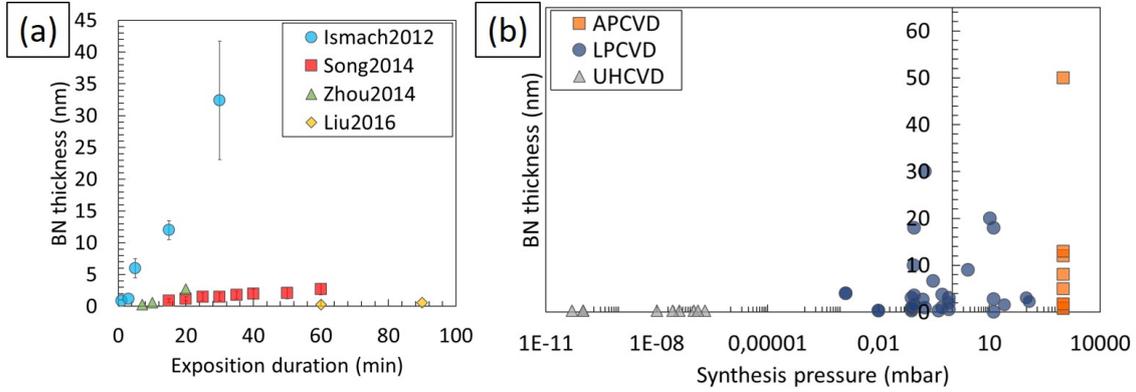


Figure B.15 – (a) Épaisseur de BN en fonction du temps d'exposition au précurseur pour différents articles [372] (ronds bleus), [385] (carrés rouges), [377] (triangles verts) et [85] (Losanges jaunes). (b) Épaisseur de BN en fonction de la pression de synthèse pour différents types de CVD. Données issues de [384–387] pour l'APCVD (carrés oranges), [85, 95, 124, 273, 275, 276, 279, 287, 288, 373, 377, 379–381] pour la LPCVD (ronds bleus) et [248, 249, 271, 272, 274, 280–285, 388] pour l'UHCVD (triangles gris).

B.3.3.3 Mécanisme de croissance

Une des difficultés rencontrées pour contrôler l'épaisseur du BN à l'échelle du wafer est l'absence de consensus sur le mécanisme de croissance du BN hybridé sp^2 sur nickel. Cela empêche en effet d'identifier les paramètres les plus efficaces pour modifier l'épaisseur sans perdre en qualité. Les différents mécanismes proposés sont illustrés par le schéma en Figure B.16.

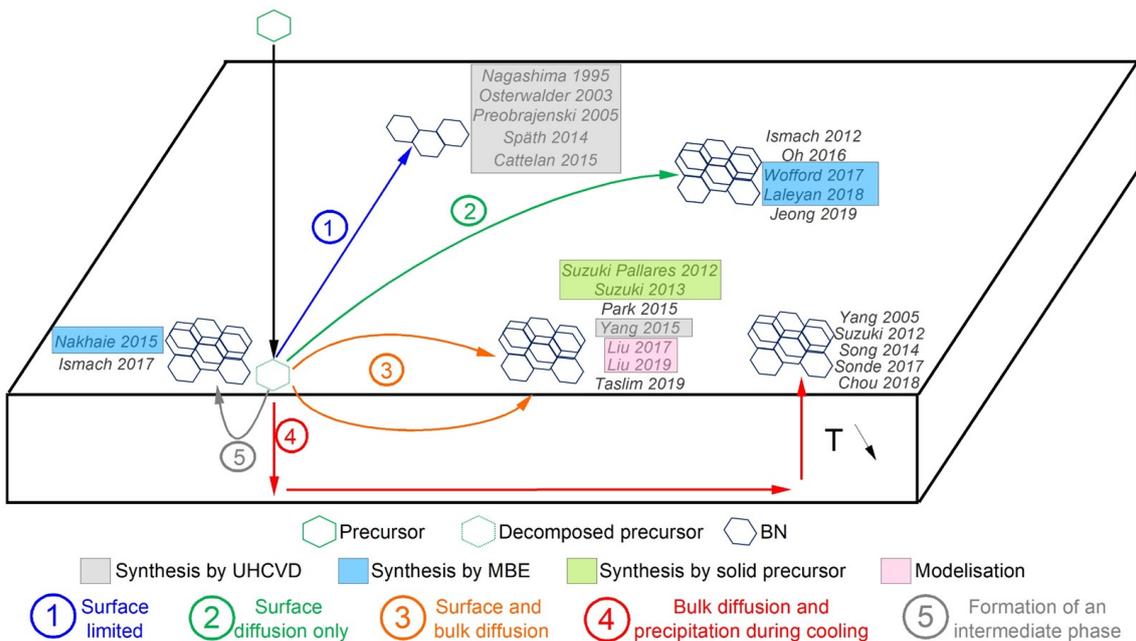


Figure B.16 – Schéma des différents mécanismes proposés dans la littérature pour la synthèse de BN sur nickel, associés aux articles qui les proposent, illustrant le débat sur le mécanisme de synthèse de BN sur nickel.

Le premier mécanisme est une croissance limitée par la surface du nickel, tel que proposé par la communauté UHCVD ($<10^{-5}$ mbar), qui observe, en suivi in-situ, une chute de la vitesse de réaction après la synthèse de la première couche de BN [248, 271, 274, 279, 282]. Pour des pressions plus élevées, il existe de nombreux exemples de synthèse de BN multicouches (Figure B.15b). Le mécanisme de synthèse de BN limité à la surface est donc a priori uniquement valable dans ces conditions UHV.

Le second mécanisme fait intervenir la diffusion des précurseurs uniquement en surface du nickel et sur le BN déjà formé après leur décomposition [24, 214, 372, 382, 387]. Il est toutefois souvent proposé par défaut, car l'azote est réputé insoluble dans le nickel [389]. Or des études récentes ont montré que l'azote peut se dissoudre dans le nickel à hauteur de 0.5 at% [338, 379], et peut diffuser via la formation de nitrures de nickel [390]. Park *et al.* mettent également en évidence la diffusion possible d'une paire B-N dans le nickel via ses sites interstitiels [386]. Le bore est quant à lui soluble dans le nickel à hauteur de 0.29 % [391], et des calculs DFT prouvent que la diffusion du bore dans le nickel peut être compétitive de sa diffusion en surface [392, 393]. Ce mécanisme peut donc être invalidé.

Le troisième mécanisme de synthèse proposé, le plus plébiscité, est donc la diffusion en surface et dans le volume du nickel du bore et de l'azote [287, 386, 388, 392–395].

Le quatrième mécanisme proposé est la diffusion du bore et de l'azote dans le nickel lors de l'exposition aux précurseurs, suivie de leur ségrégation en surface et de la croissance du BN par précipitation au refroidissement [374, 379, 380, 385, 396]. Cette hypothèse s'appuie notamment sur la dépendance de la profondeur de détection du bore et de l'azote dans le nickel à la vitesse de refroidissement [379].

Enfin, un dernier mécanisme propose la formation de phases intermédiaires à partir de bore (Ni_3B , Ni_3N ...) pour la synthèse de BN [217, 289].

B.3.3.4 Influence de l'orientation du nickel sur le BN

Cette absence de consensus peut s'expliquer en partie par des différences de comportement en fonction de l'orientation cristallographique du nickel. Plusieurs groupes ont étudié la morphologie, la qualité et l'épaisseur du BN en fonction de l'orientation du nickel sous-jacent, et les résultats sont contradictoires [373, 378, 380, 381].

- Lee *et al.* observent des différences d'épaisseurs et de morphologies de BN importantes attribuées à des différences de cinétique de croissance selon l'orientation [373]. L'épaisseur la plus importante est obtenue sur l'orientation (100), alors que des films sont discontinus obtenus sur Ni(110) et qu'aucune croissance n'est observée sur les grains (111) (Figure B.17).
- Cho *et al.* observent un taux de croissance plus important sur l'orientation (110), suivie de l'orientation (100) puis de l'orientation (111) [378]. Ce comportement est attribué à une différence d'énergie de surface et de coefficient de collage des atomes de B, N et H sur le

nickel (N. B. coefficient de collage : ratio entre le nombre d'atome adsorbé par rapport au nombre d'atome de la surface sur une période de temps donnée). De même, Chou *et al.* observent une épaisseur de BN plus importante sur les grains (110), puis sur les grains (111) et (100). Cela est dû selon eux à une différence de diffusion en surface et en volume des atomes de bore et d'azote en fonction de l'orientation de nickel.

- Enfin, au laboratoire, l'équipe a montré avant ma thèse que les morphologies de BN étaient très différentes d'une orientation à l'autre : sur Ni(111), le film est plat et continu alors que sur les autres orientations, il est discontinu avec une morphologie en dômes. Nous y reviendrons plus en détail au Chapitre II.

Paradoxalement sur l'orientation (111), qui est la plus étudiée notamment via les études UHCVD et MBE, tous les auteurs n'observent pas de croissance de BN. Cela peut s'expliquer par le fait que la cinétique de croissance sur l'orientation (111) à l'air d'être moins favorable que sur les autres orientations : le taux de croissance et l'épaisseur obtenue sur Ni(111) sont à chaque fois plus faibles que sur les autres orientations. Par ailleurs, lorsque la qualité du BN est étudiée, par exemple par spectroscopie Raman, elle est trouvée meilleure sur Ni(111) [380, 381].

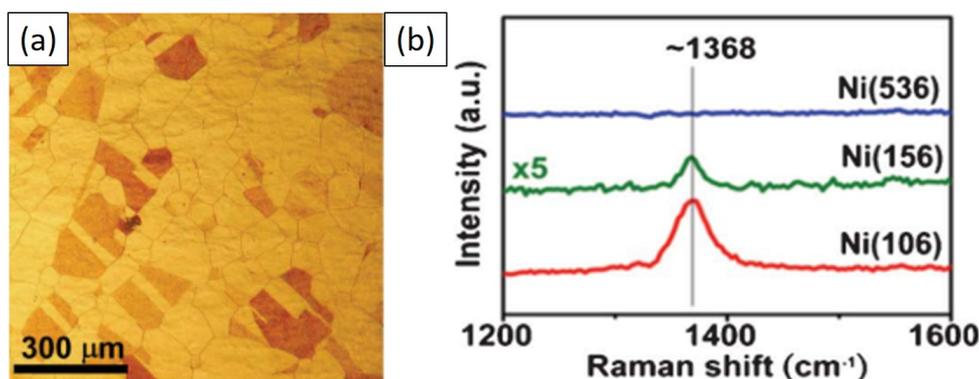


Figure B.17 – (a) Image optique du film de BN sur nickel [373] montrant les contrastes différents sur les différents grains de nickel. (b) Spectre Raman du BN sur différentes orientations de nickel (111), (101), et (001) [373], montrant des différences d'intensité en fonction de l'orientation des grains.

En conclusion, utiliser le nickel comme substrat de BN permet d'obtenir des films multicouches continus de qualité élevée, avec la possibilité de contrôler l'épaisseur du BN. Ce contrôle de l'épaisseur n'a pas été démontré à l'échelle du wafer. Il y a à cela deux raisons possibles : l'absence de consensus sur le mécanisme de synthèse, qui rend plus difficile le choix des paramètres à optimiser, et la forte influence de l'orientation cristallographique du nickel sur la cinétique de la croissance et la morphologie du BN synthétisé.

Dans ce chapitre, les différentes techniques de dépôt de film de nitrure de bore hybridé sp^2 (ALD, PVD, MBE et CVD), ainsi que leurs principaux résultats ont été décrits. Nous avons pu voir que chaque technique présente des avantages et des inconvénients. Ces méthodes sont récapitulées et comparées en Tableau B.3. La technique ALD conduit principalement à des films de BN de faible rugosité, d'épaisseur contrôlée et constitués de domaines nanométriques, une faible rugosité et un contrôle de l'épaisseur. La technique PVD donne des résultats très variables en terme de qualité cristalline mais avec l'avantage d'obtenir des rugosités très faibles et un contrôle de l'épaisseur. La technique MBE conduit à des films de qualité cristalline très proche de celle des cristaux massifs, mais avec à l'heure actuelle des petits domaines, des petites surfaces et pas de contrôle de l'épaisseur.

Dans un deuxième temps, les résultats obtenus par CVD ont été détaillés. Nous avons vu que la synthèse CVD de monocouche de BN est parfaitement contrôlée sur différents substrats, de surfaces centimétriques. La morphologie de ces monocouches varie en fonction de l'interaction substrat-BN et de la différence de paramètre de maille entre le substrat et le BN. La synthèse de multicouches de BN par CVD est moins maîtrisée. Les résultats obtenus dépendent fortement du mécanisme de synthèse, qui varie selon le substrat utilisé et la solubilité des espèces bore et azote dans ces substrats. Le contrôle de l'épaisseur et notamment l'obtention de films épais avec une faible rugosité sont des défis à relever.

Une analyse spécifique a été consacrée au substrat de nickel qui est le substrat d'étude de ce travail. Ce choix est motivé par sa capacité à décomposer facilement les précurseurs de BN et par son paramètre de maille, très proche de celui du BN hybridé sp^2 , qui est favorable à une croissance épitaxiale. En revanche, il n'y a pas de consensus autour du mécanisme de croissance, ce qui complexifie l'identification des paramètres clés à faire varier pour maîtriser l'épaisseur du BN. Le développement de la synthèse sur nickel de films de BN d'épaisseur et qualité contrôlée sera donc au coeur de cette thèse. Nous présentons dans le chapitre suivant les quelques exemples de la littérature sur les moyens de manipulation et de caractérisation des films à l'échelle centimétrique. Nous proposons également de comparer des performances des dispositifs à base de films de BN à ceux réalisés avec des cristaux de BN.

	ALD	PVD	MBE	CVD
Précurseurs	BCl_3 ou BBr_3 / NH_3	BN solide	B évaporé + N_2 plasma	NH_3BH_3 ou $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ou TEB/NH_3
Substrat	Tous	Tous	Ni ou Co monocristallins	Céramiques ou Métalliques
Température (°C)	80-750	25-1050	500-1300	325-1600
Pression (mbar)	10^{-12} -13	10^{-10} -50	10^{-10} - 10^{-3}	10^{-10} -1013
Durée de synthèse (min)	25-300	0.08-300	10-300	0.08-180
Contrôle de l'épaisseur	Par le nombre de cycle	Par le temps de dépôt	Non	Dépend du substrat
Épaisseur (nm)	0.6-140	2-1000	0.3-6	0.3-2500
Rugosité (nm)	< 1	<1	<1	0.1-15
Largeur à mi hauteur Raman (cm^{-1})	37-140	18-100	9.3-38	10-50
Taille de domaine (nm^2)	$4 \cdot 10^{-8}$	Amorphe	0.09	Monocouche 10 000
		0.16 (haute température - substrat métallique)		Multicouche $1.6 \cdot 10^{-5}$

Tableau B.3 – Comparaison des différentes méthodes de synthèse de film de BN hybridé sp^2 sur différents critères.

Caractérisation, manipulation et intégration des films de nitrure de bore

Pour pouvoir produire des dispositifs de manière reproductible à base de films de BN CVD, il est nécessaire de s'assurer de l'uniformité de leurs structures et de leurs qualités à l'échelle centimétrique. Ce type de caractérisation large échelle et statistique est encore minoritaire dans les articles sur la synthèse de BN. Dans ce chapitre, nous reportons les quelques études existantes dans la littérature au début de cette thèse dont nous nous sommes inspirés pour mettre en place notre méthodologie de caractérisation. Nous présentons également les méthodes de manipulation et d'intégration de films de BN dans des dispositifs centimétriques dit "all-CVD". Nous présentons les performances des films de BN pour conserver la mobilité du graphène, et dans les jonctions à effet tunnel, et comparons avec les résultats obtenus avec les cristaux de BN. Nous analysons comment la mobilité de graphène est préservée dans ces dispositifs vis-à-vis des performances obtenues avec les cristaux exfoliés de BN.

Sommaire

C.1	Caractérisation statistique des films de nitrure de bore	58
C.1.1	Spectroscopie Raman et photoluminescence	58
C.1.2	Diffraction des électrons	59
C.1.3	AFM et ellipsométrie	60
C.2	Manipulation et intégration des films de nitrure de bore dans les dispositifs	60
C.2.1	Intégration directe des films de BN	60
C.2.2	Transferts des films de BN avant intégration	61
C.2.3	Intégration des films de BN après transfert	62
C.3	Performances des dispositifs à base de films de nitrure de bore	63
C.3.1	Pour conserver la mobilité du graphène	63

C.3.2	Dans les jonctions tunnel magnétiques	65
C.4	Objectifs de la thèse	67

C.1 Caractérisation statistique des films de nitrure de bore

C.1.1 Spectroscopie Raman et photoluminescence

Une manière facile de caractériser le film de BN à large échelle est la spectroscopie Raman. A l'échelle micrométrique, des cartographies de la position, de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} peuvent être réalisées [24, 220, 361, 369, 372] (Figure C.1a). Cela permet de s'assurer de la continuité du film de BN, ainsi que de son homogénéité à l'échelle du micron. A l'échelle du wafer, certains articles présentent des mesures ponctuelles effectuées sur différentes zones de l'échantillon [215, 297, 316, 346, 360, 382] (Figure C.1b), tandis que d'autres présentent des distributions de la position, de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} [297, 319, 329, 370] (Figure C.1c). Cette dernière méthode d'analyse a l'avantage, si elle est faite à partir d'un nombre suffisant de spectres Raman, d'être quantitative, et de permettre la comparaison de plusieurs échantillons entre eux. Elle est toutefois plus longue à mettre en place à cause du temps d'acquisition nécessaire pour obtenir suffisamment de spectres.

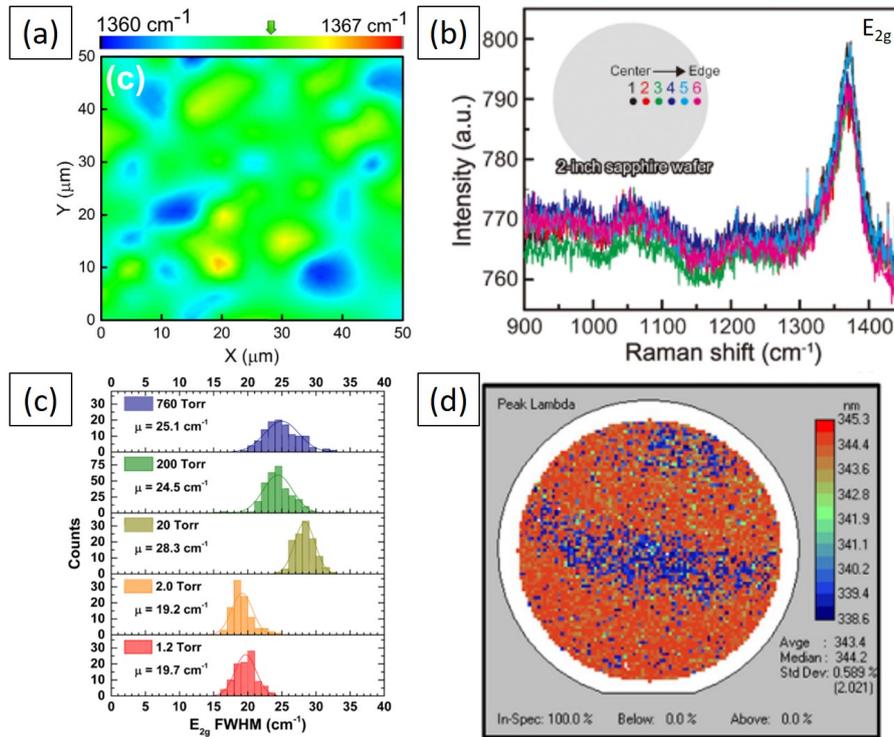


Figure C.1 – (a) Cartographie de la position du pic E_{2g} sur une aire de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ [24]. (b) Exemple de présentation des spectres Raman pris ponctuellement à différents endroits du wafer [360]. (c) Histogramme de distribution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman E_{2g} pour différentes conditions de croissance [319]. (d) Carte de la longueur d'onde du pic d'émission en photoluminescence à température ambiante d'un wafer de 2 pouces de BN/Saphir [358].

Une autre technique pour caractériser le film de BN à large échelle est la photoluminescence. Cette technique permet de faire des cartographies à l'échelle du wafer de la position et de l'intensité de l'émission lumineuse du BN après excitation par un laser. Comme vu au Chapitre A, paragraphe A.2.3, les émissions se produisent à plusieurs longueurs d'onde, dont certaines lui sont intrinsèques et d'autres dues à ses défauts structuraux ou ponctuels. En fonction de l'énergie de l'émission sur laquelle l'analyse est centrée, des cartographies d'émission du film de BN ou de ses défauts peuvent être réalisées. Il n'existe toutefois qu'un seul exemple d'utilisation de la photoluminescence pour caractériser un film de BN à large échelle [358] (Figure C.1d).

C.1.2 Diffraction des électrons

Dans quelques articles, l'état de cristallinité du BN à l'échelle du wafer, est vérifiée par diffraction d'électrons lents (LEED pour Low-Energy Electron Diffraction) en plusieurs points de sonde sur le wafer [259, 318, 336] (Figure C.2a). L'identité des clichés atteste de la monocristallinité du film sur la surface sondée. Cette méthode permet de caractériser le BN directement sur le substrat de croissance. Une autre solution pour vérifier la cristallinité du film est de regarder l'orientation de la figure de diffraction en MET à plusieurs endroits [293, 329, 387]. Un exemple d'analyse réalisée sur une aire de 4 mm² est illustrée en Figures C.2b et C.2c [329]. Cette méthode n'est utilisable qu'après le transfert du film sur une grille de MET, ce qui limite l'aire mesurée à la taille de la grille de MET, soit quelques dizaines de mm², et peut introduire des variations d'orientation par des plis produits lors du transfert.

Plusieurs articles de synthèse de domaines triangulaires monocouche de BN présentent des statistiques d'orientation des domaines triangulaires [297, 298, 301, 303, 383, 397]. Si les domaines sont bien alignés, alors ils peuvent coalescer sans joint de grains de rotation et conduire à des zones d'orientation unique sur de grandes distances.

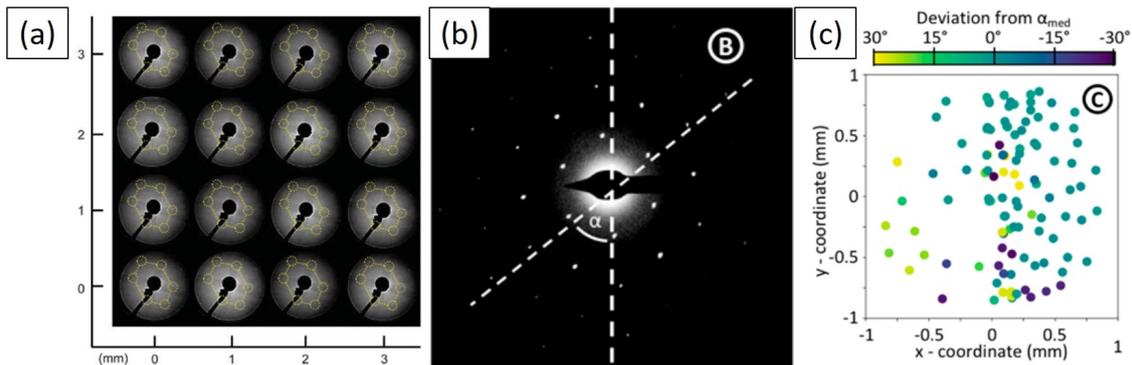


Figure C.2 – (a) Motifs LEED d'un film de BN sur une aire de 4 par 4 mm² [336]. (b) Figure SAED d'un film de BN [329]. L'angle α est défini comme l'angle entre la verticale et la tâche de diffraction la plus proche dans le sens des aiguilles d'une montre. (c) Carte de la différence de rotation de l'angle α entre -30° et $+30^\circ$ (ces deux angles limites correspondant à des orientations identiques dues à la symétrie du réseau) [329].

C.1.3 AFM et ellipsométrie

Ces deux techniques sont utilisées pour sonder l'épaisseur du film et sa rugosité. Seuls les travaux [195] et [361] réalisent une analyse à l'échelle du wafer à l'aide de ces deux techniques, qui conclue à une homogénéité d'épaisseur. En revanche, toutes les analyses disponibles de la littérature de la rugosité par AFM sont limitées à des surfaces micrométriques (taille de cartographie entre 0.09 et 400 μm^2).

En conclusion, les études tendent progressivement à des analyses statistiques des caractéristiques structurales et topologiques des films à l'échelle du wafer, mais il reste à systématiser ces études et à les approfondir, notamment en ce qui concerne les données d'épaisseur et de rugosité.

C.2 Manipulation et intégration des films de nitrure de bore dans les dispositifs

Au début de cette thèse, très peu d'articles font état de la fabrication de dispositifs dits « all-CVD », à cause de la rareté des sources de BN de taille centimétrique. Nous présentons dans la suite les quelques exemples d'intégration de film de BN à l'échelle centimétrique. Il s'agit soit de dispositifs réalisés directement avec le BN sur son substrat de croissance soit après transfert du BN sur SiO_2/Si . Nous intégrons donc à ce paragraphe un état de l'art des moyens de transfert des films de BN centimétriques, nécessaires à la fabrication de dispositifs en série.

C.2.1 Intégration directe des films de BN

Le plus simple pour intégrer des films de BN est de fabriquer directement les dispositifs sur le BN sur son substrat de croissance. Plusieurs auteurs montrent la fabrication de plusieurs dizaines voire centaines de dispositifs sur le même film de BN [187, 198, 218, 358, 361] (Figure C.3a). Cela leur permet de réaliser des mesures statistiques sur leurs dispositifs (Figure C.3b), et de caractériser l'homogénéité du BN.

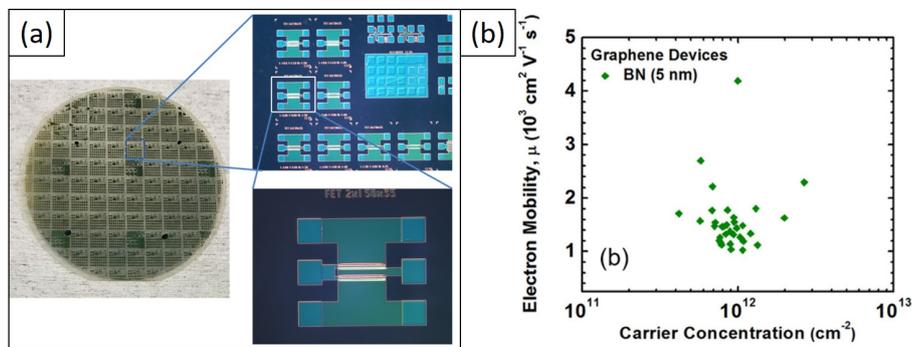


Figure C.3 – (a) Images en MO à différents grossissements montrant un wafer de saphir de 2 pouces après synthèse de BN et fabrication de dispositifs FET [361]. (b) Dispersion de la mobilité du graphène en fonction de la concentration en porteur sur des dispositifs transistors à effet de charges (FET) fabriqués sur un film de BN [198].

C.2.2 Transferts des films de BN avant intégration

Les films de BN ont néanmoins souvent besoin d'être transférés depuis leur substrat de croissance vers un substrat cible pour être utilisés dans des dispositifs ou caractérisés. Les méthodes de transfert sont adaptées de celles du graphène.

La méthode la plus utilisée, appelée par la suite méthode classique est décrite en Figure C.4a [374, 384]. Le film de BN est recouvert d'un polymère servant de support, en général du polyméthacrylate de méthyle acrylique (PMMA). Après séchage, le substrat de croissance du BN est gravé chimiquement, et l'empilement BN/polymère flotte au dessus de la solution de gravure. Cet empilement est rincé plusieurs fois, puis pêché avec le substrat cible. Enfin, après séchage, le polymère est retiré par différentes manières, la plus usuelle étant un rinçage à l'acétone. Cette méthode présente l'avantage d'être potentiellement industrialisable, avec un procédé roll-to-roll, comme décrit dans le schéma en Figure C.4b [398]. Elle présente toutefois plusieurs inconvénients. Le premier d'entre eux est qu'elle n'est pas compatible avec tous les substrats de croissance, notamment ceux qui interagissent fortement avec le BN (Rh, Ru, Re, comme vu au Chapitre B, paragraphe B.2.1). Le temps de gravure des substrats est en général long (plusieurs heures), et nécessite parfois l'utilisation d'acides forts (acide fluorhydrique HF pour le saphir par exemple [360], ou l'acide nitrique HNO₃ pour le nickel [377]). Enfin, elle peut laisser des pollutions, soit à cause de la solution de gravure [399–401], soit des résidus du substrat de croissance [399, 402].

Une autre méthode, employée notamment pour les substrats non métalliques est la délamination électrochimique [325, 326] (Figure C.4c). Le film de BN est également recouvert d'un polymère (PMMA). L'empilement Substrat/BN/Polymère est connecté à la cathode d'une cellule électrochimique et plongé dans une solution d'électrolyte, le plus souvent de la soude. Une tension est appliquée entre l'empilement et une contre-électrode, ce qui provoque l'apparition de bulles d'hydrogène au niveau de la cathode, et la délamination du film de BN recouvert de polymère. La suite du transfert se passe comme dans la méthode classique. Cette méthode est beaucoup plus rapide que la méthode classique (seulement quelques minutes sont nécessaires pour isoler le substrat et l'empilement BN/polymère), et évite l'utilisation de solutions agressives de gravure. Le substrat peut également être réutilisé après des étapes de rinçage, ce qui peut être utile dans le cadre d'une démarche environnementale ou pour limiter les coûts de production [325]. Toutefois, elle peut engendrer beaucoup de plis et de fissures dans le film de BN [403], ce qui limite la taille de film propre qui peut être obtenue par cette méthode. Une solution a été proposée qui consiste à oxyder le substrat avant le transfert, pour faciliter le détachement du film de BN [293, 403]. Cette solution n'est cependant pas possible avec tous les matériaux, et en particulier les substrats non métalliques.

La littérature ne présente qu'un exemple de transfert depuis un substrat métallique interagissant fortement avec le BN [260]. Les auteurs intercalent des ions entre le substrat et le film, avant de procéder à la délamination électrochimique telle que décrite plus haut.

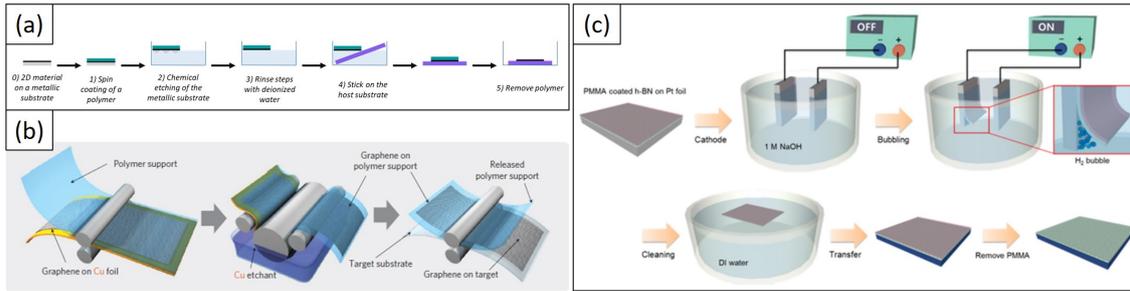


Figure C.4 – (a) Schéma de principe de la première méthode de transfert en voie liquide utilisant un support polymère et gravant le support métallique (méthode classique). (b) Schéma de principe d'une possible industrialisation de la méthode précédente pour le transfert de graphène [398]. (c) Schéma de principe du transfert par délamination [326].

Les deux méthodes de transfert par gravure et délamination permettent de transférer le BN à l'échelle centimétrique [215, 297, 298, 318, 375, 387], comme visible sur les images des films en Figures C.5a et C.5b.

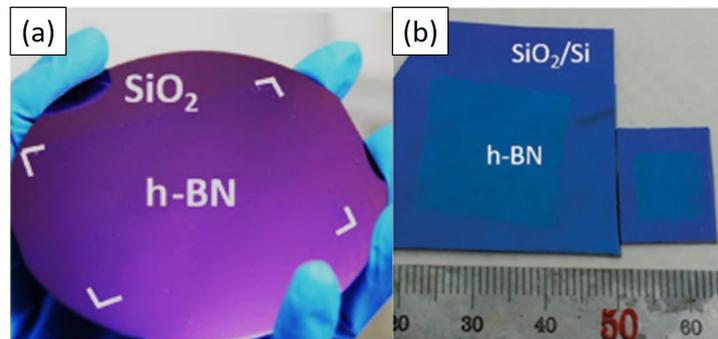


Figure C.5 – Photos de films de BN transférés à l'échelle centimétrique par (a) la méthode classique et (b) la méthode de délamination [298, 387].

Le principal problème rencontré par ces méthodes est la pollution du BN en surface par le PMMA [402, 404]. Plusieurs solutions explorées pour améliorer le transfert de graphène pourraient être adaptées pour le BN. La première d'entre elles consiste à effectuer un recuit après le retrait du PMMA par acétone, sous vide [291, 320, 360, 369], sous atmosphère réductrice [317, 319, 340, 374, 384] et sous atmosphère oxydante [215, 312]. Toutefois, ces recuits sont insuffisants pour retirer tous les résidus de PMMA [402, 405, 406]. Une autre solution est de remplacer le polymère support, par du polycarbonate (PC) [293, 407, 408], du polystyrène [409] ou de la rosin [322, 410]. Cependant, les techniques de retrait de ces polymères utilisent parfois des composés chimiques dangereux, tel que le chloroforme pour retirer le PC [293], ce qui limite leur utilisation. Enfin, avant le début de la thèse, des essais de transfert de films de BN sans polymère ont été réalisés [316, 381, 411], ce qui ne permet pas encore de transfert à large échelle.

C.2.3 Intégration des films de BN après transfert

Plusieurs auteurs font état de la fabrication de dispositifs centimétriques "all-CVD" après transfert de films de BN sur un substrat cible. Cela leur permet soit de produire des dispositifs centimétriques [412], soit de produire plusieurs dizaines voire centaines de dispositifs sur un

même film [176, 346, 413, 414], comme illustré en Figure C.6a. Les auteurs peuvent ainsi caractériser statistiquement l'homogénéité du BN synthétisé par l'homogénéité des différentes mesures effectuées, souvent tension de claquage ou mobilité du graphène sur le BN Figures C.6b et C.6c. Les résultats obtenus sur les valeurs de mobilité du graphène seront discutés au paragraphe suivant.

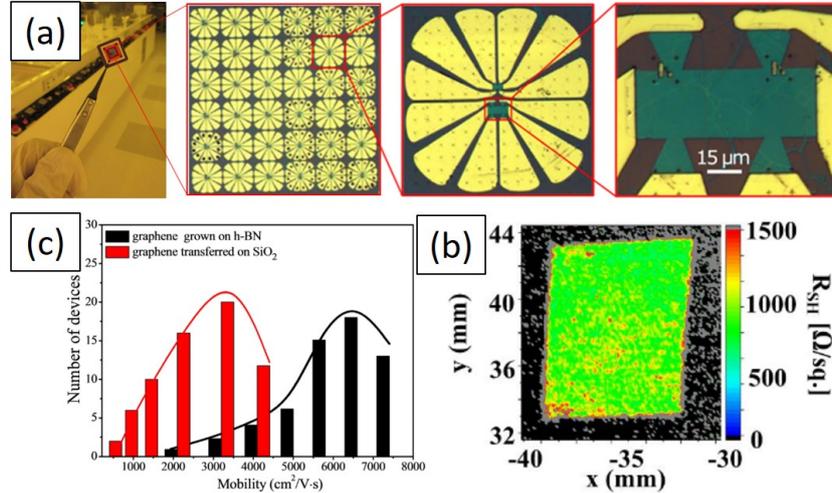


Figure C.6 – (a) Images des croix de Hall en graphène à différentes échelles [176]. (b) Distribution de la mobilité du graphène synthétisé sur le film de BN (noir) ou transféré sur SiO₂ (rouge) en fonction du nombre d'échantillons [413]. (c) Cartographie de la résistance de feuille de l'empilement CVD BN/Gr/BN [414].

C.3 Performances des dispositifs à base de films de nitrure de bore

C.3.1 Pour conserver la mobilité du graphène

Comme les cristaux exfoliés de BN, les films ont été utilisés comme substrat ou encapsulant de graphène pour conserver sa conductivité. L'utilisation de films de BN a permis de réaliser des dispositifs avec des dimensions caractéristiques de canal supérieures au maximum réalisé avec du BN exfolié (20 μm), comme montré sur le graphique Figure C.7b.

Nous avons tracé à partir des données issues des références [176, 187, 198, 305, 318, 341, 361, 369, 379, 413–417] la mobilité mesurée à température ambiante d'une monocouche de graphène dans des hétérostructures BN/graphène et BN/graphène/BN avec des films de BN dans des dispositifs barres de Hall, FET et térahertz Figure C.7a. La mobilité du graphène obtenue pour le meilleur dispositif est près de dix fois inférieure aux meilleures mobilités obtenues avec du BN exfolié, présentées au Chapitre A, paragraphe A.4.4.2 (25 000 cm².V⁻¹.s⁻¹ vs 200 000 cm².V⁻¹.s⁻¹). En général, comme attendu, les mobilités du graphène sur les films de BN restent supérieures à celles obtenues sur SiO₂ [187, 198, 302, 341, 361]. Les dispositifs réalisés avec du BN commercial (Graphene supermarket) montrent à température ambiante une mobilité moyenne de 1200 cm².V⁻¹.s⁻¹ [176] et de 1000 and 5000 cm².V⁻¹.s⁻¹ [413] pour des hétérostructures BN/graphène et BN/graphène/BN respectivement.

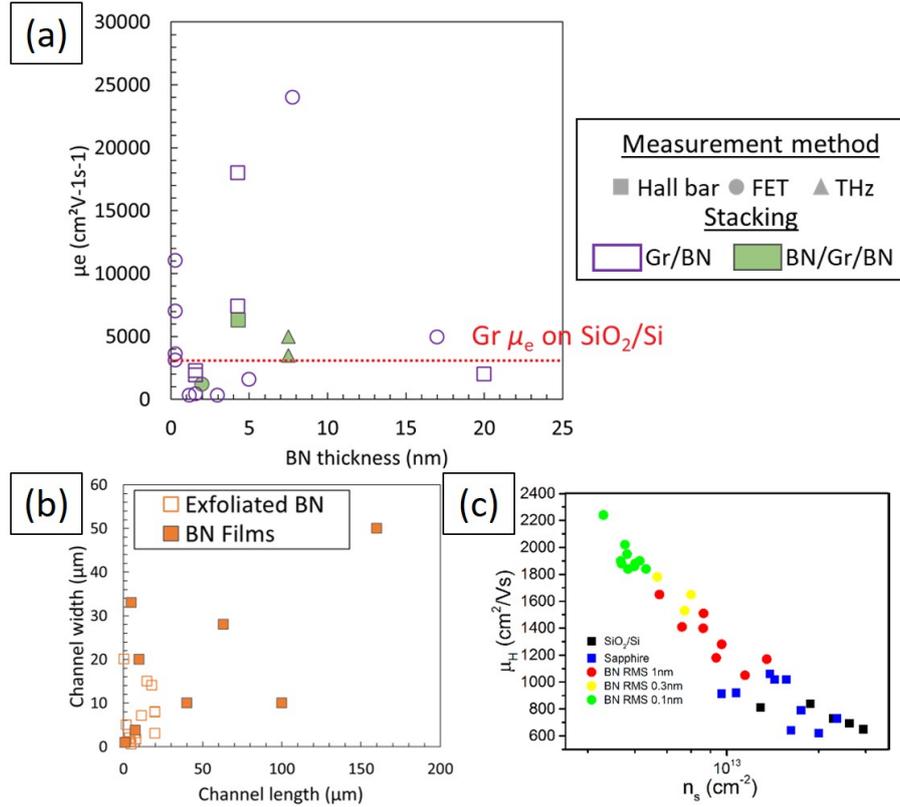


Figure C.7 – (a) Évolution de la mobilité à température ambiante du graphène en fonction de l'épaisseur du substrat en BN pour différents dispositifs : Barres de Hall (carré), FET (rond), mesure THz (triangles), fabriqués avec du BN juste en substrat (Violet vides) ou en encapsulant du graphène (vert pleins) [176, 187, 198, 305, 318, 341, 361, 369, 379, 413–417]. (b) Evolution de la largeur du canal de graphène en fonction de sa longueur pour des dispositifs fabriqués à partir de BN exfolié (carrés vides) ou de films de BN (carrés pleins). [105, 106, 115–117, 142, 145, 157, 170, 172–176, 178–181] pour le BN exfolié, [176, 187, 198, 302, 305, 318, 341, 361, 369, 376, 379, 413, 414, 416] pour les films de BN. (c) Graphique montrant l'évolution de la mobilité en fonction de la densité de porteurs de charge, pour différents substrats du graphène [361] (SiO_2 en noir, Al_2O_3 en bleu, BN de rugosité 1, 0.3 et 0.1 nm respectivement en rouge, jaune et vert).

L'origine des moins bonnes performances provient à la fois de la qualité intrinsèque du BN synthétisé [176], et de la méthode de transfert [116, 305]. Par ailleurs, les épaisseurs des films utilisés sont systématiquement inférieures à 20 nm. Or, nous avons vu au Chapitre A, paragraphe A.4.4.2 que la mobilité du graphène augmente avec l'épaisseur de BN. Bien que l'épaisseur optimale du BN en support de graphène soit encore une question ouverte, l'épaisseur réduite des films utilisés peut donc aussi être un facteur limitant.

Enfin, Vangala *et al.* montrent que plus la rugosité du BN, et du substrat du graphène en général, est élevée, plus la mobilité du graphène est faible [361]. Cet effet est visible sur le graphique montrant l'évolution de la mobilité en fonction de la densité de porteurs de charge pour différents substrats du graphène reproduit en Figure C.7c. Par exemple, une augmentation de la rugosité de 0.1 à 1 nm (soit 3 plans de BN) entraîne une diminution de la mobilité de $2268 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $1851 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, soit de $400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ environ.

En conclusion, pour préserver la mobilité du graphène et gagner en performance par rapport au substrat classique SiO_2/Si , il faut donc pouvoir synthétiser du BN épais (plus de 20 nm) [177] et très peu rugueux (moins de 1 nm) [361].

C.3.2 Dans les jonctions tunnel magnétiques

Le BN trouve également des applications dans les jonctions tunnel magnétiques. En effet, une jonction tunnel magnétique correspond à une mince barrière isolante entre deux électrodes. Le passage du courant se fait alors par effet tunnel à travers la barrière isolante. Ces jonctions sont caractérisées par la mesure de la résistance de la barrière isolante en fonction du champ magnétique. C'est ce qui se nomme l'effet de Magnéto-Résistance Tunnel (TMR). Le BN hybridé sp^2 , étant un matériau 2D isolant à grand gap, a les propriétés idéales pour être utilisé comme barrière tunnel atomiquement fine [418, 419]. Cette utilisation de barrière tunnel ne fonctionne que pour des épaisseurs fines de BN, inférieures à 1.5 nm, à la fois pour le BN exfolié [420, 421] et pour les films de BN [203, 208, 346]. Cette limitation est visible en Figure C.8a, présentant la conductance en fonction de l'épaisseur de BN exfolié pour différentes résistances de contact. Seules les régions entourées présentent de la magnéto-résistance, soit une conduction tunnel du courant. Des jonctions tunnel magnétiques ont été réalisées, avec du BN exfolié [422, 423], des films de BN transférés [424] et des films de BN synthétisés directement sur une des électrodes de la jonction [96, 425]. Les mesures de TMR en fonction de l'épaisseur du BN sont présentées en Figure C.8b. La TMR est bien meilleure pour les dispositifs à partir de films de BN synthétisés in-situ, car les interfaces entre les électrodes et le BN sont bien plus propres.

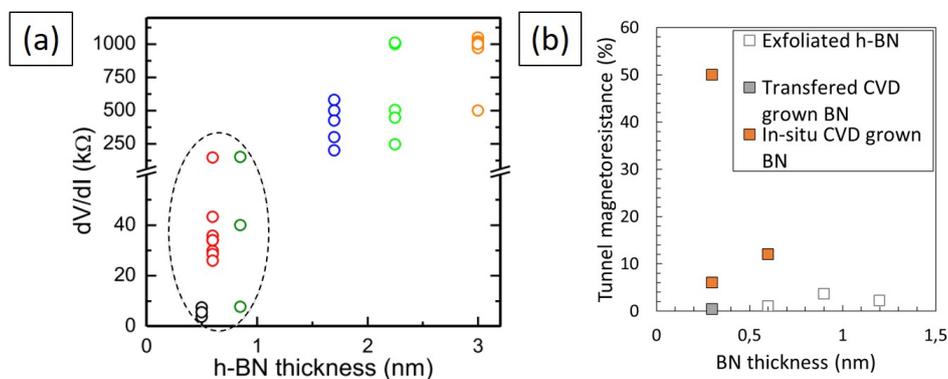


Figure C.8 – (a) Évolution de la conductance en fonction de l'épaisseur de BN pour différentes résistances de contact [421]. Les régions entourées sont les seules pour lesquelles de la magnéto-résistance a été observée. (b) Évolution de la TMR en fonction de l'épaisseur de la couche isolante de BN, pour différentes sources de BN : du BN exfolié (carré vides gris [422, 423]), du BN synthétisé par CVD et transféré sur le dispositif (carré gris pleins [424]), et du BN synthétisé in-situ par CVD (carrés oranges pleins [96, 425]).

Il est donc crucial, pour utiliser le BN dans des jonctions tunnel magnétiques, d'avoir des films de BN très fins (moins de 1.5 nm), directement synthétisés sur un matériau d'électrode (métal ou graphène par exemple), avec une très bonne interface entre le BN et le substrat.

Dans ce chapitre, les différents moyens utilisés pour caractériser le BN hybridé sp^2 à l'échelle centimétrique et de manière statistique ont été passés en revue. Ils restent encore peu utilisés dans les travaux sur la synthèse. Nous nous sommes inspirés de ces quelques exemples pour mettre en place une méthodologie de caractérisation du BN dans cette thèse.

Nous avons vu que le transfert par voie liquide de films de BN de leur substrat de croissance vers les substrats adaptés aux dispositifs a bénéficié des travaux sur le graphène et est bien développé. La fabrication de dispositifs à base de films de graphène et de BN à l'échelle centimétrique est quant à elle encore peu développée, du fait de la rareté des sources de BN.

Enfin, nous avons comparé les performances des films et des cristaux exfoliés de BN, en tant que substrat isolant de graphène et dans les jonctions à effet tunnel. Pour que les performances des films soient à la hauteur de celles du BN exfolié, il est nécessaire de réussir à synthétiser du BN épais (20 nm) et très peu rugueux (<1 nm). En tant que barrière dans une jonction tunnel, les films de BN surpassent les performances du BN exfolié, notamment grâce à la propreté de l'interface électrode/BN.

C.4 Objectifs de la thèse

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse a été de développer la synthèse CVD de films minces de nitrure de bore hybridé sp^2 , d'épaisseur, rugosité et qualité contrôlées, pour répondre aux besoins des différentes applications.

Ce travail de thèse est la suite des travaux réalisés par l'ONERA depuis 2014 sur la synthèse CVD de BN sur nickel polycristallin. Comme nous l'avons mentionné précédemment, il a été montré que l'orientation de nickel (111) est la plus favorable pour la croissance hétéro-épitaxiale de films de BN multicouches, continus et monocristallins [381]. Ces résultats ont été obtenus sur un bâti de dépôt qui avait atteint ses limites en terme flexibilité de paramètres de synthèse. L'ONERA a noué un partenariat avec la PME Annealsys pour développer la synthèse CVD de films de BN sur leur bâti de dépôt AS-ONE.

Le premier objectif de cette thèse a donc été de transférer et d'adapter les protocoles de synthèse de BN sur nickel polycristallin sur ce bâti de configuration très différente, notamment en termes de volume, de système de chauffage et de flux de gaz. Un des points importants a été de vérifier la reproductibilité des résultats déjà obtenus dans l'équipe avec le nouveau réacteur, et de les approfondir.

Le second objectif de cette thèse a été de passer de la croissance sur feuillets de nickel polycristallins à la croissance sur des substrats monocristallins de nickel (111). Dans ce cas, le nickel se présente sous forme de couches minces qui ne sont pas stables aux températures de synthèse élevées du BN. Il est donc nécessaire de réaliser un traitement pré-synthèse du substrat. Le défi a été de combiner les spécificités du substrat de Ni(111) avec un traitement in situ dans le bâti de dépôt en conditions LPCVD, compatible avec un procédé industriel.

Le troisième objectif concerne l'obtention de films de BN multicouches et homogènes à l'échelle centimétrique. Ceci inclut l'adaptation du protocole de synthèse, la maîtrise et l'optimisation des procédés de transfert par voie liquide ainsi que la caractérisation multi-échelle, par un panel de technique, de la structure et de la qualité du BN synthétisé. En vue de l'intégration des films dans des dispositifs centimétriques, un effort particulier a été porté à la mise en place de méthodologies de caractérisations statistiques aux différentes échelles.

Enfin, nous avons tiré parti de la grande flexibilité du bâti de dépôt Annealsys pour étudier l'influence de plusieurs paramètres sur la structure et la qualité du BN synthétisé sur Ni(111). Les éléments issus de cette étude doivent permettre d'aller vers une meilleure compréhension du mécanisme de croissance, encore débattu dans la communauté.

Deuxième partie

Résultats

Moyens expérimentaux

Ce chapitre détaille les moyens expérimentaux employés pendant la thèse, et les méthodes d'analyse des résultats. Les différents bâtis de synthèse CVD, ainsi qu'un processus de synthèse typique, seront tout d'abord présentés. Nous présenterons ensuite les techniques de manipulation du BN par voie liquide, de préparation d'échantillons pour la caractérisation. Enfin, les différentes techniques de caractérisation par spectroscopie et microscopie seront décrites, ainsi que les méthodes de traitement de données associées.

Sommaire

I.1	Bâtis de dépôt CVD	72
I.1.1	LPCVD ONERA	72
I.1.2	LPCVD Annealsys.	73
I.1.3	Cycle de dépôt typique.	74
I.2	Techniques de manipulation et intégration	75
I.2.1	Transfert par voie liquide.	75
I.2.2	Préparation de lame minces	76
I.3	Microscopies	78
I.3.1	Microscopie à force atomique.	78
I.3.1.1	Principe de fonctionnement	78
I.3.1.2	Description de l'appareil	79
I.3.1.3	Mesures effectuées	79
I.3.2	Microscopie électronique à balayage.	80
I.3.2.1	Principe	80
I.3.2.2	Description des appareils	80
I.3.3	Microscopie électronique en transmission	81
I.3.3.1	Principe	81

I.3.3.2	Description des appareils	83
I.3.3.3	Analyse des données	83
I.4	Spectroscopies optiques	88
I.4.1	Spectroscopie Raman	88
I.4.1.1	Principes de la spectroscopie Raman.	88
I.4.1.2	Description de l'appareil	89
I.4.1.3	Traitement des données	90
I.4.2	FTIR/s-SNOM	92
I.4.2.1	Principe de fonctionnement	92
I.4.2.2	Description de l'appareil	92

I.1 Bâtis de dépôt CVD

I.1.1 LPCVD ONERA

Avant ma thèse, les dépôts de BN se faisaient au sein de l'équipe dans un réacteur CVD basse pression dédié aux dépôts épais, et reconverti pour des dépôts fins dont on peut voir une photo en Figure I.1a. Ce réacteur, nommé LPCVD ONERA par la suite, comprend une enceinte de 350 L, contenant une chambre en graphite, qui contient le support maintenant les substrats métalliques sur lesquels les dépôts sont effectués (Figure I.1b). Une pompe à vide assure le vide primaire de l'enceinte, jusqu'à une limite de 10^{-3} mbar. Lors de l'injection de gaz, le contrôle de la pression est effectué par une vanne papillon, et le vide est mesuré par une jauge à vide capacitive. La chambre est à parois chaudes avec un chauffage par induction et refroidie par une circulation d'eau glacée. Une photo du système de chauffage est présentée en Figure I.1c. La vitesse maximale de chauffage est de 20 °C/min et de refroidissement de 13 °C/min. Le suivi de température est assuré par un thermocouple K protégé par un doigt de gant. Enfin, l'injection de gaz (Ar, H₂) est gérée par deux débitmètres massiques, dans des gammes de 50 à 500 sccm et 5 à 50 sccm respectivement. Le précurseur choisi pour la synthèse de BN est la borazine, B₃N₃H₆ - Katchem, pureté 99,8%, maintenue à 0 °C pour éviter les bouffées de gaz dans le réacteur. Le flux de borazine est contrôlé par un débitmètre massique dans une gamme entre 0 et 2.5 sccm. Ce réacteur a été utilisé pour les travaux décrits dans Prévost *et al.* dont un résumé des résultats est présenté au chapitre suivant [381].

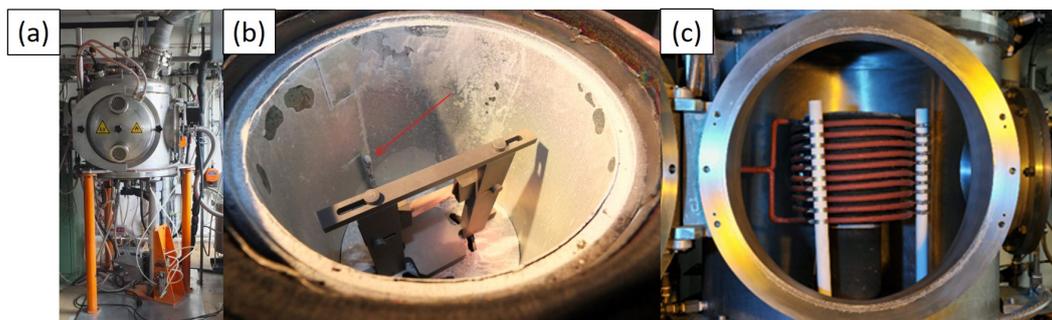


Figure I.1 – Photos (a) du réacteur CVD DMAS (b) de la chambre de dépôt ouverte avec le système d'accrochage des substrats et (c) du système de chauffage de la chambre.

I.1.2 LPCVD Annealsys

Au début de ma thèse, l'ONERA a noué un partenariat avec la société Annealsys, pour développer la synthèse de BN sur un réacteur RTP (Rapid Thermal Processing) : l'ASOne. Une image du réacteur est présentée en Figure I.2a. Il s'agit d'un réacteur CVD avec une chambre à parois froides, refroidies à l'aide d'un circuit eau-air. Le chauffage de la chambre est assuré par lampes halogènes, et un suscepteur en SiC recouvert de BN avec couvercle assure un chauffage homogène des substrats de croissance. Des photos des lampes en fonctionnement, ainsi que du suscepteur, sont présentées en Figures I.2b et I.2c. La vitesse maximale de chauffe et de refroidissement est de 300 °C/min. La température dans la chambre est suivie par un thermocouple et deux pyromètres. La température est réglée soit par le thermocouple, soit par les pyromètres, soit par la puissance envoyée aux lampes. Pour que la température consigne soit atteinte sans oscillations, il est nécessaire d'établir une table de calibration puissance-température, avec la température mesurée, le moyen de suivi désiré, ainsi que les gaz utilisés. Les pyromètres ont également besoin d'être calibrés, à l'aide du suivi au thermocouple. Enfin, le thermocouple ne peut pas être utilisé sous vide, car il y a dans ce cas un problème de reproductibilité de contact entre le suscepteur et le thermocouple.

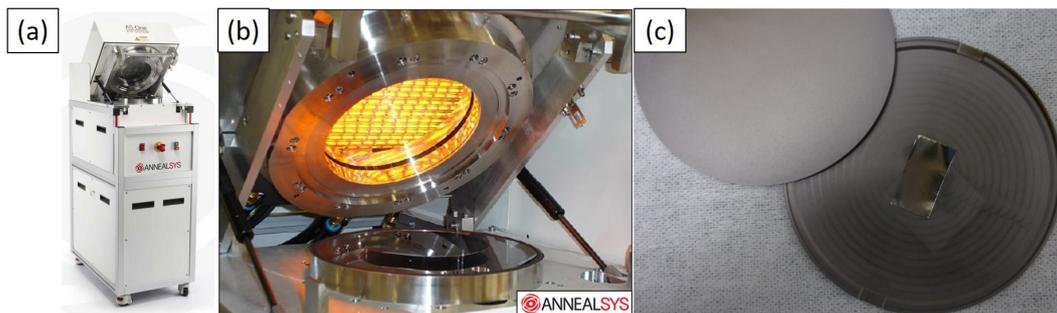


Figure I.2 – Photos (a) du réacteur CVD ASOne (b) de la chambre de dépôt ouverte avec les lampes halogènes allumées et (c) du suscepteur de SiC-BN avec un échantillon de nickel à l'intérieur.

Le schéma de fonctionnement du réacteur est détaillé en Figure I.3. Le réacteur comprend une pompe qui assure le vide primaire dans la chambre jusqu'à 0.5 mbar. Lors de l'envoi des gaz dans la chambre, la pression est réglée par une vanne papillon, et contrôlée par deux jauges, une capacitive (Horiba STEC) et une Pirani (Wika Type A10). Leurs gammes de mesure vont respectivement de l'atmosphère jusqu'à 1 mbar, et de 13 mbar à 0.1 mbar. En sortie de chambre, les gaz sont dilués à l'azote. Les circuits de gaz sont composés de tuyaux en acier inoxydable et de joints swagelok métalliques, ainsi que de manomètres, de détendeurs et de vannes manuelles permettant d'isoler les différentes parties du réseau de gaz. Un circuit de gaz permet d'injecter de l'argon (pureté Alphagaz 1, moins de 3 ppm d'autres gaz), de l'hydrogène (pureté Alphagaz 2, moins de 2 ppm d'autres gaz) et du méthane (pureté Alphagaz 2), avec un contrôle des flux par débitmètres, entre 100 et 2000 sccm, 5 et 50 sccm et 10 et 100 sccm. Le mélange des gaz s'effectue en dehors de la chambre. De l'azote (pureté Alphagaz 2) peut également être injecté directement par ce circuit sans contrôle de débit pour purger la chambre en fin de processus.

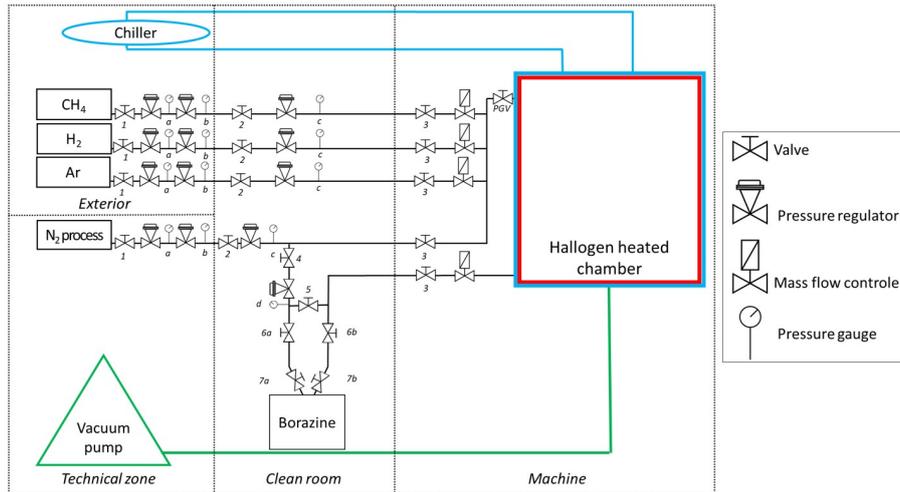


Figure I.3 – Schéma de principe du bâti de dépôt, et en particulier des lignes de gaz.

Enfin, un circuit à part permet d'injecter de la borazine, de manière contrôlée à l'aide d'un débitmètre massique, entre 2 et 50 sccm (calibration sur l'azote). Dans ce circuit, celle-ci est refroidie à -4°C pour éviter sa polymérisation et les bouffées de vapeur dans la chambre. La borazine peut être injectée selon plusieurs configurations, détaillées en Figures I.4a à I.4c respectivement. Elle peut être injectée pure, grâce à sa forte tension de vapeur (partie du circuit en vert dans Figure I.4a), ou diluée à l'azote (partie du circuit en bleu dans Figure I.4b). Dans ce dernier cas, l'azote (pureté Alphagaz 2) est injecté dans la bouteille de borazine par un bulleur, ce qui entraîne de la borazine dans la suite du circuit. Enfin, une troisième configuration permet d'envoyer directement de l'azote de manière contrôlée dans la chambre. Cela permet de purger le réseau de borazine en fin de process.

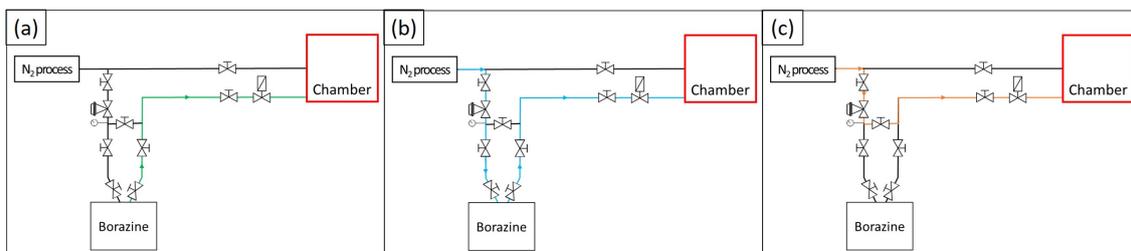


Figure I.4 – Configurations possibles pour la ligne de gaz borazine : (a) borazine pure (circuit de gaz en vert), (b) Borazine diluée à l'azote (circuit de gaz en bleu) et (c) azote pur (circuit de gaz en orange).

I.1.3 Cycle de dépôt typique

Lors d'un dépôt classique, un substrat de nickel est posé au centre du suscepteur, qui est utilisé avec son couvercle. Les suivis de température et de pression d'un cycle de dépôt typique sont présentés en Figure I.5a et Figure I.5b. Le suivi de température est réalisé par le thermocouple pendant tout le cycle. Un cycle de synthèse classique comprend trois descentes jusqu'au vide limite et deux remontées à la pression atmosphérique sous argon, pour assurer un vide reproductible dans la chambre. La chambre est ensuite chauffée jusqu'à 600°C , puis de l'hydrogène est introduit sous un flux de 25 sccm et une pression régulée à 2 mbar. La température de la chambre est ensuite augmentée jusqu'à 1000°C . Les substrats sont ensuite recuits 10 min sous

hydrogène à 1000 °C. La borazine est alors introduite dans la chambre, diluée ou non, avec le flux et la durée d'exposition choisis. Dans l'exemple présenté, la borazine n'est pas diluée, le flux imposé est de 2 sccm et la durée d'exposition de 10 min. La pression reste contrôlée à 2 mbar. Enfin, la chambre est refroidie de manière contrôlée sous hydrogène jusqu'à 400°C, puis sous vide jusqu'à température ambiante. Pendant toute la synthèse, on s'assure de la cohérence entre les mesures du thermocouple et des pyromètres.

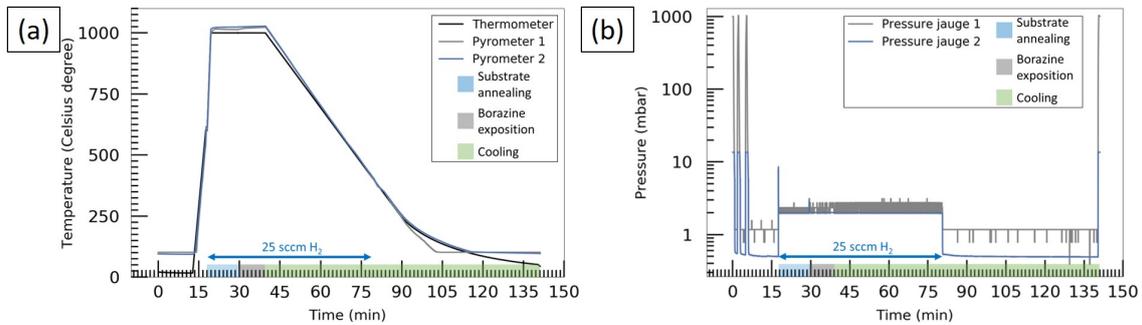


Figure I.5 – (a) Évolution de la température du suscepteur en fonction du temps, mesurée à l'aide du thermocouple (courbe noire), et des deux pyromètres (courbes grise et bleue). Les étapes du cycle de dépôt sont rappelées en couleur. (b) Évolution de la pression dans l'enceinte en fonction du temps, mesurée par la jauge 1 (courbe grise) et la jauge 2 (courbe bleue). Les étapes du cycle de dépôt sont rappelées en couleur.

I.2 Techniques de manipulation et intégration

I.2.1 Transfert par voie liquide

Après synthèse sur le substrat métallique, les films synthétisés doivent être transférés pour être caractérisés ou intégrés dans des dispositifs. Le mode de transfert de BN choisi est le transfert par voie liquide, dont le principe est décrit au Chapitre C paragraphe C.2.2. Le schéma du procédé est rappelé en Figure I.6, et est décrit pour des substrats de nickel polycristallins. Les échantillons sont fixés sur un support à l'aide de ruban adhésif. Ils sont enduits de polymère 495PMMA A4 (polyméthacrylate de méthyle dilué à 4% dans l'anisole), à une vitesse de 2500 tr/min pendant 90 s, pour une épaisseur théorique de 200 nm. Le système est alors détaché du support, et recuit à 80 °C pendant 15 min pour évaporer le solvant. Il est ensuite déposé dans un bécher, à la surface d'une solution de FeCl₃ d'une concentration de 0.05 g/mol, et laissé à graver toute la nuit. Lorsqu'aucun résidu de nickel n'est plus visible, le système BN+PMMA, qui flotte toujours sur la surface de la solution de gravure, est rincé. Pour cela, la solution est vidée à la pipette, puis de l'eau micropure est ajoutée à l'aide d'une pipette propre. L'opération est répétée trois fois. Puis, le système est pêché à l'aide d'un substrat de SiO₂/Si (85 nm de SiO₂) préalablement nettoyé cinq minutes aux ultrasons dans de l'acétone VLSI (pour very large scale integration, concentration en impuretés métalliques environ 10 à 50 ppb, concentration en particules <250/mL), cinq minutes aux ultrasons dans de l'isopropanol VLSI, rinçage cinq minutes sous eau distillée, puis séchage à l'azote et passage au plasma cleaner, avec un plasma à l'air à 90 % de puissance RF, 0.2 mbar pendant 5 min pour le rendre hydrophile). Une grille MET est posée sur le SiO₂ pour les analyses du film en MET, et maintenue avec une pince. Cette grille est une grille en or, recouverte d'une peau de carbone trouée permettant d'avoir des zones de BN

suspendues ce qui facilite l’observation et l’analyse. Après la récupération du film, le système substrat cible + BN + PMMA est recuit progressivement jusqu’à 110 °C sur plaque chauffante pour éviter la formation de bulles, puis recuit 40 min 110 °C pour évaporer le film d’eau résiduel entre le substrat et le BN. La résine de PMMA est ensuite retirée en la dissolvant pendant 2h dans un bain d’acétone VLSI. Le substrat et le film de BN sont ensuite rincés à l’isopropanol VLSI et séchés à l’azote. Le transfert à partir de substrats plus complexes, constitués de couches minces de nickel orientées, a été développé pendant ma thèse et sera détaillé au Chapitre III.

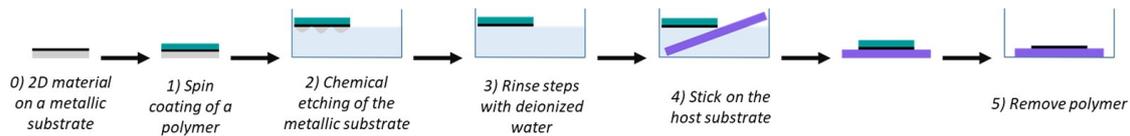


Figure I.6 – Schéma des différentes étapes du processus de transfert d’un film de BN synthétisé sur un substrat métallique polycristallin.

I.2.2 Préparation de lame minces

Les lames minces des films de BN pour les analyses en coupes transverses en MET, ont été préparées par sonde ionique focalisée (FIB pour Focused Ion Beam) par Jean-Sébastien Mérot, ingénieur d’étude CNRS au LEM. L’appareil utilisé est un MEB/FIB FEI ThermoFisher Helios 660 du laboratoire LMPS de Centrale-Supélec et ENS Paris Saclay. Ce microscope Dual-Beam-FIB/SEM est équipé d’une colonne électronique pour l’imagerie, d’une source d’ions Gallium (Ga^+), accélérés à 30 kV, qui permet d’éroder le matériau selon un motif défini, d’une source de gaz précurseurs permettant le dépôt de film (Pt, C) protégeant la surface à usiner et d’un micro-manipulateur interne pour l’extraction de la lame et son report sur un support MET. Les différentes étapes de réalisation de la lame mince sont détaillées ci-dessous et illustrées sur la Figure I.7 :

- **Repérage de la zone d’intérêt et dépôt d’une couche protectrice de platine :** La zone d’intérêt est repérée par imagerie MEB, et l’échantillon orienté. Puis, deux étapes de dépôt de platine sur l’échantillon sont réalisées afin d’éviter l’amorphisation du film de BN. La première consiste à utiliser le faisceau d’électrons pour craquer le précurseur de platine (tension d’accélération 2kV et courant 1,6 nA) pour un dépôt d’une épaisseur de 1 μm (Figure I.7a). Puis un second dépôt de platine est réalisé en utilisant le faisceau ionique (tension d’accélération 30kV et courant 0,23 nA) pour obtenir un dépôt d’une épaisseur de 2 μm (Figure I.7b). Les ions génèrent beaucoup plus d’électrons secondaires que les électrons du faisceau électronique, ce qui permet de diviser le courant utilisé pour cette deuxième couche par 5. La première couche, obtenue avec les électrons, évite l’amorphisation de la surface par les ions.
- **Excavation et amincissement :** Deux tranchées sont creusées de part et d’autre du dépôt pour dégager la lame en inclinant l’échantillon (courant 9.3 nA) (Figure I.7c). La partie centrale est ensuite affinée (courant 2,5 nA jusqu’à 1.5 μm puis 0.78 nA) jusqu’à une épaisseur comprise entre 800 nm et 1 μm . Une vue de dessus et une vue de profil de la lame ainsi affinée sont présentées en Figures I.7d et I.7e respectivement.

- **Extraction** : Une pré-découpe en forme de U est ensuite réalisée (courant= 2,5 nA, Figure I.7f), puis la lame est soudée au micro-manipulateur par un dépôt de platine ou de carbone (courant = 80 pA-1 μm , Figure I.7g) avant d’être complètement détachée du reste de l’échantillon.
- **Dépôt sur la grille MET** : la lame est ensuite positionnée sur la grille MET demi-lune (Figure I.7h), soudée aux extrémités par dépôt de platine ou de carbone (courant 80 pA - 1 μm d’épaisseur) et le micro-manipulateur est détaché par découpe (courant 2,5 nA, Figure I.7i).
- **Affinement et polissage** : La lame est ensuite affinée avec des courants de 230 à 40 pA jusqu’à une épaisseur inférieure à 150 nm pour être transparente aux électrons. Elle est ensuite polie et nettoyée à basse tension (< 5 V) avec un courant de 41 pA.

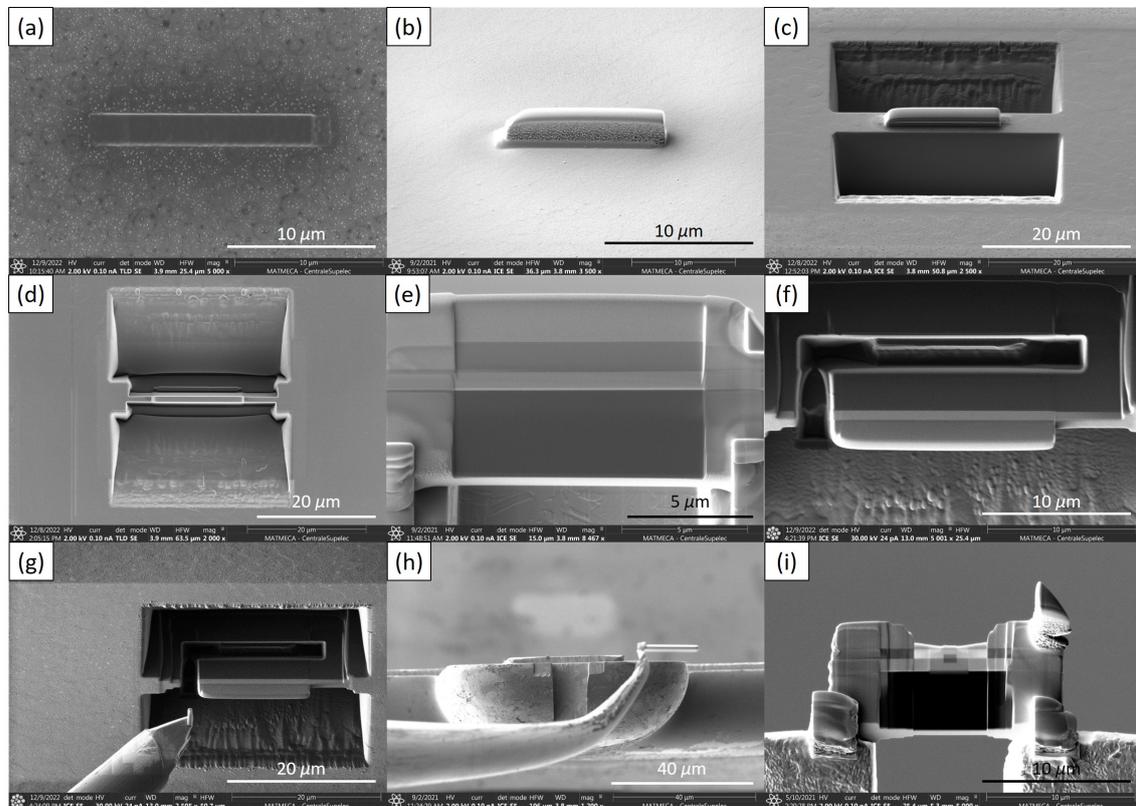


Figure I.7 – Images MEB en détecteur ionique ((f),(g)) ou électronique ((a)-(e),(h),(i)) des différentes étapes de la préparation d’une lame FIB : (a) dépôt de platine électronique, (b) dépôt de platine ionique, (c) excavation, (d) et (e) amincissement, (f) découpe, (g) prélèvement de la lame, (h) dépôt de la lame sur grille de MET, (i) lame FIB après dépôt sur la grille.

La lame finale est une section transversale de 5 μm de hauteur, 15 μm de largeur au total, pour une section utile affinée de 5 μm et moins de 60 nm d’épaisseur, ce qui la rend transparente aux électrons. La caractérisation par MET sur les coupes transverses des échantillons permet d’avoir accès à l’empilement entre les différentes couches et avec le substrat, quand les techniques de transfert classiques ne permettent qu’une vue dans le plan.

I.3 Microscopies

Cette section introduit les différentes méthodes de microscopies utilisées pendant la thèse. Elles seront utilisées pour caractériser l'état de surface de l'échantillon, ainsi que sa composition chimique, sa cristallinité et son épaisseur.

I.3.1 Microscopie à force atomique

I.3.1.1 Principe de fonctionnement

La microscopie à force atomique utilise l'interaction entre les atomes d'une pointe et les atomes de la surface de l'échantillon pour imager cette dernière. Le schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) est représenté en Figure I.8. Une pointe fine est fixée sur levier flexible, mobile dans toutes les directions grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse de la flexion du levier permet de retracer le parcours de la pointe et les forces d'interaction surface-pointe, donc de remonter à la topologie de la surface de l'échantillon. La déviation du levier est, en général, mesurée à l'aide de la réflexion d'un laser sur le levier et d'un photodétecteur. Il existe plusieurs modes d'analyse pour l'AFM : mode contact, mode contact intermittent (ou tapping), et mode sans contact. En mode contact, la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée par les variations de topologie de l'échantillon et le levier est dévié. Ce mode conduit à une dégradation rapide de la pointe, et peut endommager la surface de l'échantillon. En mode contact intermittent, qui est le mode le plus utilisé, une vibration est imposée au levier proche de sa fréquence propre. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude de vibration du levier varie car la fréquence de résonance change. C'est cette variation d'amplitude qui est mesurée. Le mode sans contact utilise les déviations dues aux forces attractives de la surface pour sonder la surface. Ce mode doit être utilisé sous vide, car la présence d'adsorbats (air, eau...) perturbe les mesures.

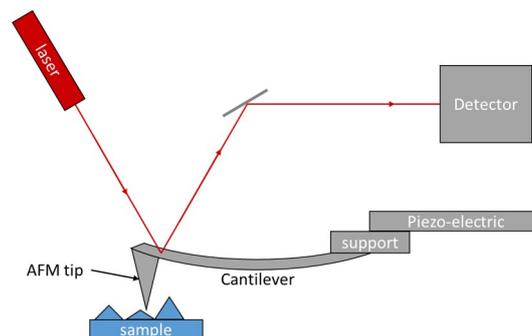


Figure I.8 – Schéma de principe d'un AFM.

Pour tous les modes, la résolution est liée à la taille de la pointe. Elle est en général d'une dizaine de nanomètres en latéral, mais peut atteindre l'angström en résolution verticale. Enfin, la convolution des artefacts topologiques avec la pointe de l'AFM peut impacter la géométrie des artefacts observés, notamment lors de variations topologiques brutales (marches...).

I.3.1.2 Description de l'appareil

L'appareil utilisé pendant la thèse est un Dimension Edge (Bruker-Veeco), du laboratoire LPENS. La pointe utilisée est une pointe de rayon 10 nm. L'AFM est utilisé en mode tapping, et des algorithmes internes permettent d'obtenir les cartographies de variations de hauteur sur l'échantillon, ainsi que les variations de l'amplitude et de la phase de vibration. Notamment, les variations sur la phase permettent de remonter à des différences de composition chimique de l'échantillon.

I.3.1.3 Mesures effectuées

L'AFM est utilisé dans la thèse sur les bords de films après transfert sur SiO_2/Si , ou un repli pour mesurer l'épaisseur du film. Cette mesure d'épaisseur n'est pas très précise : en effet, une couche d'impuretés entre 1 et 2 nm peut être présent sous le film (ou à l'intérieur d'un pli) et entraîner une surestimation de l'épaisseur du film [60]. Par ailleurs, les bords peuvent avoir été dégradés pendant le transfert, ou présenter une surépaisseur à cause d'un enroulement du bord de film, ce qui nuit à la précision de la mesure.

L'AFM est également utilisé pour mesurer la rugosité de l'échantillon, avant et après transfert sur SiO_2/Si , afin de s'assurer que le transfert n'a pas endommagé le film. Pour cela, les images acquises sont analysées à l'aide du logiciel Gwyddion. Plusieurs mesures de rugosité sont disponibles. La hauteur moyenne arithmétique R_a représente la hauteur moyenne mesurée sur l'échantillon. La racine moyenne du carré R_q ou RMS représente l'écart-type de la distribution des hauteurs, qui permet de mesurer l'homogénéité de la surface. L'asymétrie S_{sk} permet de mesurer l'asymétrie de la distribution des hauteurs, c'est à dire la proportion entre le nombre de sommets et de creux dans l'échantillon. L'aplatissement S_{ku} permet de mesurer le degré de planéité des hauteurs (creux ou hauteurs) [426]. Nous avons choisi dans la thèse d'utiliser la rugosité R_q , qui permet de mieux mettre en évidence l'homogénéité topologique de l'échantillon. C'est également le critère le plus utilisé dans la littérature.

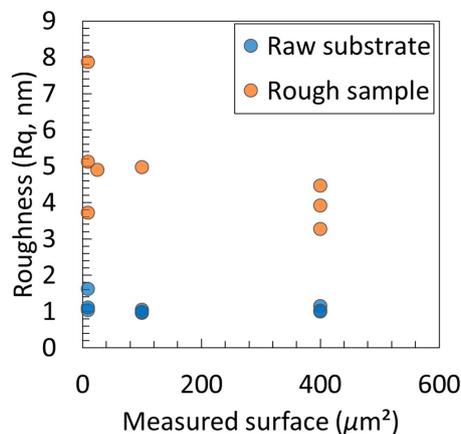


Figure I.9 – Mesure de rugosité R_q en fonction de la taille de l'image sur laquelle elle est calculée, pour deux échantillons : un substrat peu rugueux (bleu) et un film de BN rugueux (orange)

La surface prise en compte pour mesurer la rugosité varie dans la littérature. Pour décider quelle surface utiliser, nous avons mesuré la rugosité sur un substrat de nickel brut et un échantillon de BN très rugueux mais homogène, et nous avons tracé la rugosité en fonction de la taille de l'image mesurée. Les résultats sont présentés en Figure I.9. Comme attendu, la rugosité mesurée est beaucoup plus dispersée pour les images de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$. Dans la mesure du possible, la rugosité sera mesurée sur des images de $20\ \mu\text{m}$ par $20\ \mu\text{m}$ pour être la plus représentative possible.

I.3.2 Microscopie électronique à balayage

I.3.2.1 Principe

La microscopie électronique à balayage consiste à utiliser un faisceau d'électrons focalisé pour balayer la surface du matériau et reconstruire son image. Le faisceau interagit avec la matière, selon divers processus décrits en Figure I.10a. Les électrons sont déviés élastiquement par interaction avec les noyaux composant la matière : ce sont les électrons rétrodiffusés, qui proviennent d'une zone dont la profondeur dépend de la tension d'accélération des électrons. Le rendement de rétrodiffusion est fonction du numéro atomique des atomes avec lesquels les électrons interagissent, ce qui permet d'obtenir un contraste chimique. D'autres électrons interagissent inélastiquement avec le cortège électronique de la matière, ce qui entraîne l'émission d'électrons secondaires peu énergétiques ($< 50\ \text{eV}$), provenant de l'extrême surface de l'échantillon. Cela permet d'obtenir un contraste topologique. L'interaction du faisceau avec la matière produit aussi l'émission de rayons X, qui permettent l'analyse chimique de la matière. L'indexation de la figure de diffraction des électrons rétrodiffusés permet de connaître l'orientation cristalline de la surface, et donc de faire des cartographies d'orientation. Cela s'appelle l'EBSD (pour Electron BackScatter Diffraction) Le schéma de principe du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB) est décrit en Figure I.10b.

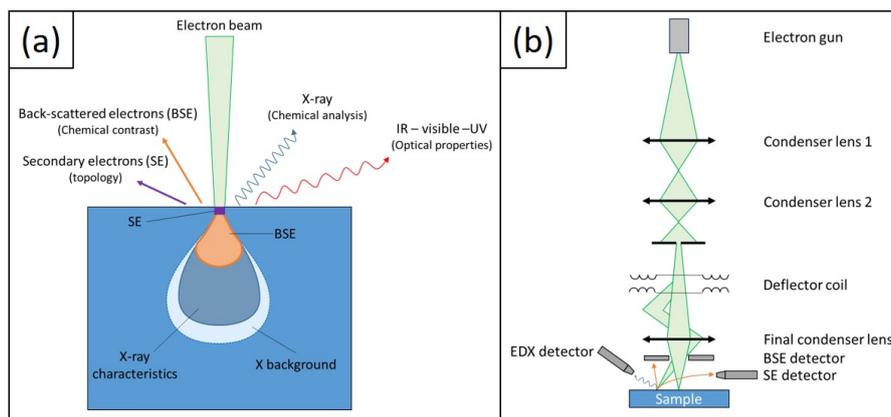


Figure I.10 – (a) Schéma des processus intervenant dans la microscopie électronique à balayage. (b) Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage [427].

I.3.2.2 Description des appareils

Lors de ma thèse, deux MEB ont été utilisés. Le premier, au Laboratoire Castaing (DMAS/ONERA), est un Tescan Mira, doté d'un canon à électrons à effet de champ (FEG) à source

de Schottky. Cette source émet des électrons par imposition d'une tension, qui permet donc de contrôler le courant qui arrive sur la surface. Les détecteurs disponibles sont des détecteurs d'électrons secondaires (SE) et d'électrons rétrodiffusés (BSE), à la fois sur les côtés et au-dessus de l'échantillon. Ces derniers sont plus sensibles à la surface de l'échantillon.

Le deuxième MEB est un MEB FEI Helios 660 du laboratoire LMPS de Centrale-Supélec. La colonne électronique (500 V-30 kV) permet, grâce à un monochromateur ainsi qu'une platine de décélération de faisceau, d'atteindre des résolutions nanométriques. Il est équipé d'une colonne ionique, avec une résolution de 4 nm, pour l'usinage de haute précision et notamment la préparation de lame mince de MET que nous avons détaillée dans la partie précédente de ce chapitre.

I.3.3 Microscopie électronique en transmission

I.3.3.1 Principe

Pour la microscopie électronique en transmission, les électrons sont accélérés à une énergie comprise entre 80 et 300 kV, pour qu'ils traversent un échantillon suffisamment fin (épaisseur inférieure à 150 nm). Les électrons diffusent de manière élastique et inélastique, ce qui donne des informations structurales et chimiques sur le matériau traversé. Les électrons transmis sans perte d'énergie sont diffusés par les potentiels atomiques du matériau traversé et renseignent sur sa structure. Il y a différentes façons de recueillir ces informations avec un microscope électronique en transmission (MET) grâce à deux modes : le mode image et le mode diffraction, dont les configurations sont schématisées en Figures I.11a et I.11b. Un autre mode de diffraction est la micro-diffraction. Dans ce cas, le faisceau est focalisé pour former une sonde, et la figure obtenue est la figure de diffraction de la zone sondée. Pour passer d'un mode à l'autre, on joue sur la focale de la lentille projective : en mode image, on la règle pour que l'écran se trouve au plan focal image de la lentille, alors qu'en mode diffraction, l'écran est placé au foyer de la lentille.

En mode image, différents types d'images peuvent être obtenus. Un premier type correspond à des images de contraste de diffraction obtenues en sélectionnant avec un diaphragme le faisceau incident ou un faisceau diffracté élastiquement (Figure I.11c). Pour une image en champ clair, le faisceau central est sélectionné. Les zones de l'échantillon qui ne diffractent pas sont visibles en clair et les zones qui diffractent en sombre. Les images en champ sombre sont obtenues en sélectionnant un faisceau diffracté. Les zones d'où viennent ces faisceaux sont donc en clair sur l'image. Un second type d'images correspond à une imagerie dite de haute résolution (HRTEM) où le contraste d'image est un contraste de phase. Dans ce mode, l'image est formée par interférences entre faisceaux transmis et diffractés. Le contraste provient des différences de phase entre les faisceaux. Pour des éléments légers comme le bore et l'azote, il représente une image de potentiels atomiques de la structure projetés le long de la direction incidente des électrons. Les variations d'intensité représentent les périodicités et symétries de la structure du matériau étudié.

Une autre manière d'étudier un matériau en transmission est la microscopie électronique à transmission en balayage (STEM). La configuration des faisceaux en STEM est schématisée en Figure I.11d. Le faisceau d'électron utilisé n'est plus en faisceau parallèle (formant une onde plane), mais en faisceau focalisé (encore appelé sonde), qui balaye l'échantillon. Les images sont construites à partir de différents détecteurs annulaires. En champ clair, le détecteur est au centre du faisceau et reçoit les électrons non déviés. Le contraste de ces images est assimilable au contraste de phase du mode HRTEM introduit plus haut. En champ sombre, les faisceaux qui arrivent sur le détecteur sont les faisceaux diffractés. Enfin, le détecteur HAADF (High-Angle Annular Dark-Field, détecteur annulaire grand angle en champ sombre) reçoit les électrons déviés à grand angle par les noyaux d'atomes, ce qui donne un contraste chimique de résolution atomique.

Les rayons X émis lorsque le faisceau d'électrons traverse l'échantillon permettent une analyse chimique de l'échantillon (EDX). Une autre manière d'analyser la chimie de l'échantillon est la spectroscopie de perte d'énergie d'électron (EELS). Cette technique consiste à mesurer l'énergie que perdent les électrons en traversant l'échantillon. Le spectre obtenu permet de remonter aux éléments chimiques présents dans l'échantillon et à leur environnement électronique (liaisons, voisins...).

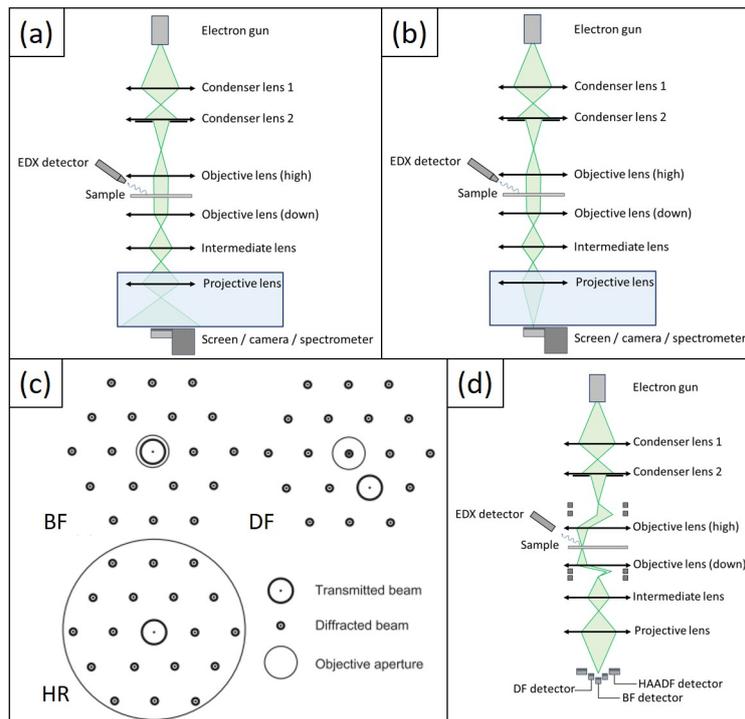


Figure I.11 – Schéma de configuration du MET (a) en mode image et (b) en mode diffraction. (c) Schéma des principaux modes d'observation en MET [60]. En haut à gauche observation en champ clair (BF pour bright field), en haut à droite observation en champ sombre (DF pour dark field) et en bas observation en haute résolution (HR). (d) Schéma de configuration d'un STEM [428].

I.3.3.2 Description des appareils

Les images MET présentées dans cette thèse ont été acquises sur trois microscopes, deux au LEM, et un au LMPS de Centrale-Supélec-ENS Paris Saclay.

Le premier, un Philips CM20 (LEM) a été utilisé pour observer et analyser la cristallinité des échantillons transférés sur grille de MET. La source d'électrons est une pointe de LaB_6 soumise à une tension de 200 kV. Sa résolution en mode image est de 0.24 nm. Il permet de réaliser de la micro diffraction, avec une résolution de 7 nm.

Les analyses EDX, l'imagerie en haute résolution ainsi que les analyses EELS ont été réalisées par Frédéric Fossard, ingénieur de recherche CNRS au LEM, sur deux microscopes : le Zeiss Libra 200 (LEM) et le Thermofisher Titan G2 (LMPS). Dans ces deux microscopes, les électrons sont émis depuis une pointe FEG-Schottky.

Pour le Libra, les électrons sont accélérés entre 40 et 200 kV. Ils passent ensuite dans un monochromateur électrostatique afin d'obtenir un faisceau d'électrons de même énergie. Le Libra est doté d'un détecteur HAADF et de spectroscopies par dispersion des rayons X (EDX) et de perte d'énergie des électrons (EELS) pour les analyses chimiques. Sa résolution spatiale peut atteindre 0.12 nm à 200 kV et la résolution spectrale pour les pertes d'énergie 100 meV à 80 kV. Il a été néanmoins arrêté définitivement au cours de ma thèse.

Le Titan est équipé de plusieurs détecteurs annulaires (HAADF, champ clair, champ sombre), et atteint une résolution inférieure à 1 Å. Il est également équipé de spectroscopies EDX et EELS, d'une résolution spatiale de quelques Angströms. La résolution en énergie en EELS est d'environ 1 eV.

I.3.3.3 Analyse des données

Dans ce paragraphe sont détaillés les différents résultats pouvant être obtenus pour caractériser du BN hybridé sp^2 , et notamment pour différencier les différentes phases. En Figure I.12 est présentée la simulation avec la suite Crystal Maker des diffractions d'électrons indexées pour les différentes phases de BN, en vue plane et en vue de côté [60]. Comme décrit au Chapitre A, pour plus de simplicité pour indexer le r-BN, et conserver une unité d'indexation entre les différentes phases de BN, nous utilisons une maille multiple hexagonale. En vue plane, pour le h-BN et le AB-BN, le premier cercle de tache de diffraction a un diamètre de 9.26 nm^{-1} , et le deuxième cercle de 16 nm^{-1} . La différence entre ces deux taches réside dans leur intensité : pour le h-BN, les taches du premier cercle sont plus intenses que celles du deuxième cercle, alors que c'est l'inverse pour le AB-BN. Pour le r-BN, le premier cercle de taches a un diamètre de 16 nm^{-1} [60]. Théoriquement, les trois phases peuvent donc être différenciées en diffraction en orientation en vue plane par l'intensité des taches de diffraction. Cependant, lorsqu'on réalise la diffraction le long de l'axe $[10\bar{1}1]$ du r-BN, soit à 23° par rapport à la perpendiculaire au feuillet de BN, cette différence s'estompe, et la diffraction obtenue est très proche pour les trois phases [60]. La seule différence réside dans une légère déformation du motif hexagonal de la figure de diffraction pour le r-BN. Pour l'analyse de films fins, l'orientation des films en vue plane est difficile, notamment s'ils présentent des fautes d'empilement. En vue plane, si le cercle de taches de diamètre 9.26

nm^{-1} a une intensité inférieure à celui du cercle de diamètre 16 nm^{-1} , l'empilement est soit du r-BN soit du AB-BN. En vue en coupe, en revanche, les diffractions sont différentes pour les trois structures et permettent de les distinguer, comme le montre la Figure I.12.

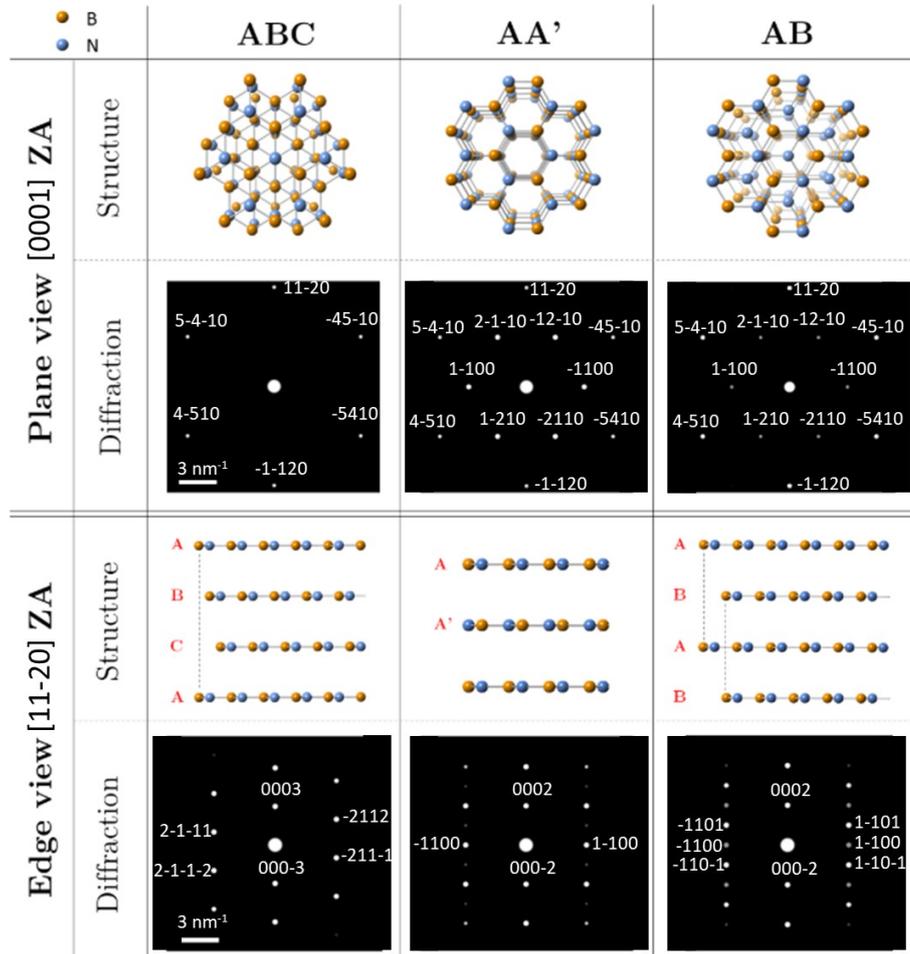


Figure I.12 – Tableau regroupant les structures et les clichés de diffraction simulés de trois empilements de BN hybridé sp^2 (ABC, AA' et AB) pris en orientation en vue plane (axe de zone (0001) et en vue en coupe (axe de zone $11\bar{2}0$). Les axes de zone et les indexations des taches de diffraction des clichés utilisent les repères d'axes et de mailles hexagonaux [60].

Une autre manière de différencier les phases de BN hybridé sp^2 est d'analyser les images haute résolution en coupe transverse. Pour les trois phases, l'écart entre deux plans atomiques est de 0.33 nm . Une image haute résolution (mode HRTEM) d'un cristal de h-BN projeté le long de l'axe $[11\bar{2}0]$ est présentée en Figure I.13a, avec un zoom en Figure I.13b et la simulation du zoom en Figure I.13c. Dans cette projection, les plans hexagonaux des feuillets sont vus de bout, les positions projetées des atomes de bore et d'azote dans les feuillets forment des doublets. Pour la phase h-BN, il n'y a pas de décalage des positions des doublets d'un plan au suivant. Les positions des doublets forment un réseau rectangulaire. C'est ce que restitue le contraste de phase de l'image qui est un réseau rectangulaire de maxima d'intensité. Pour la phase r-BN (Figures I.13d à I.13f), dans la même orientation en section transverse, les positions des doublets se décalent d'un tiers de période d'un plan au suivant si bien que les doublets se retrouvent à leur position initiale au troisième plan. La séquence de décalage des doublets, matérialisée par

la ligne bleue sur la figure forme un angle de 23° vis-à-vis de la direction d'empilement des feuillets (Figure I.13e). Le réseau de points blancs qui constitue le contraste de phase des images expérimentale et simulée est l'image du décalage des positions des doublets d'un feuillet au suivant.

La comparaison de la visualisation en imagerie haute résolution de ces deux phases montre qu'il suffit de considérer comment dans une vue en section transverse, les rangées maxima d'intensité se décalent d'un plan au suivant pour identifier la nature de l'empilement et les fautes qui peuvent être présentes. Une absence de décalage signe une séquence AA' propre à la phase h-BN, une séquence de décalage sur trois plans une séquence ABC et une séquence sur deux plans une séquence AB. On voit donc tout l'intérêt d'utiliser les sections transverses fabriquées en FIB pour identifier la nature de l'empilement à partir d'une image du réseau cristallin projeté le long d'une direction perpendiculaire à la direction d'empilement des feuillets.

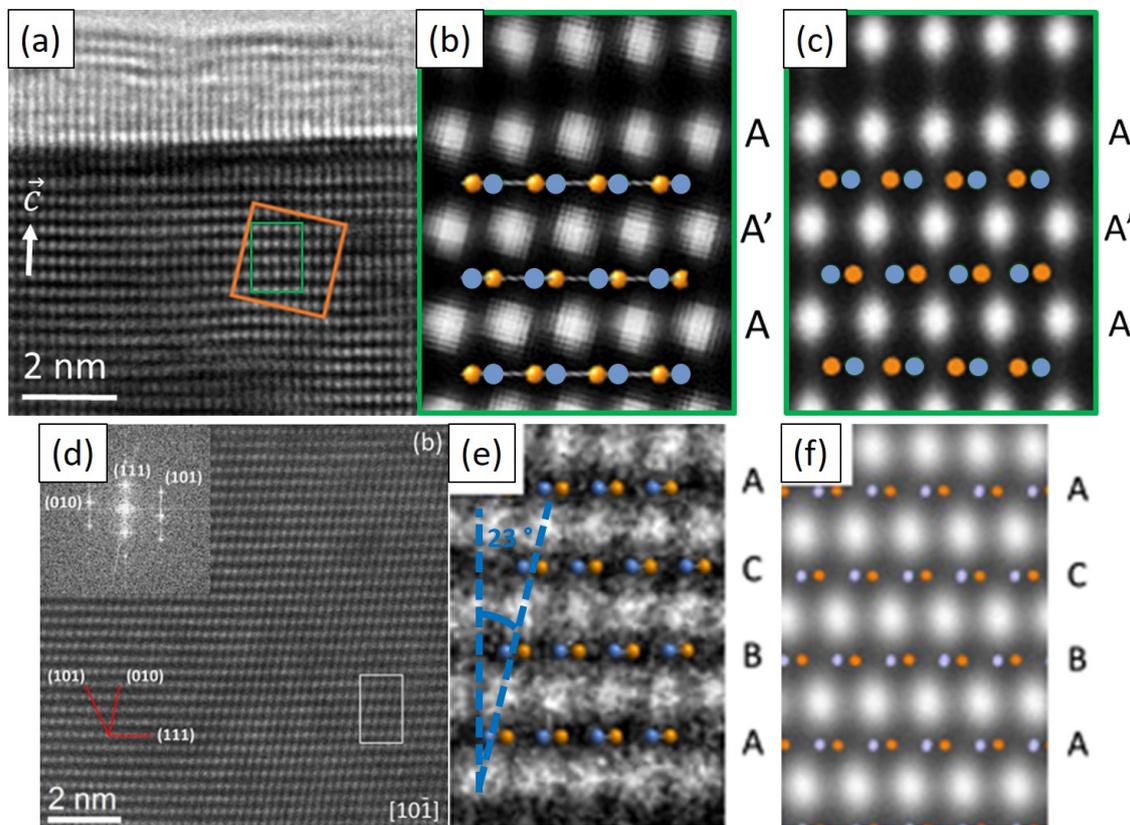


Figure I.13 – (a) Image haute résolution (mode HRTEM) d'un échantillon de h-BN vu en section transverse, (b) zoom sur le rectangle vert de l'image (a) avec filtrage de Fourier, (c) image haute résolution simulée d'un empilement de h-BN dans les conditions d'illumination utilisées expérimentalement [60]. (d) Image haute résolution d'une section transverse d'un échantillon de r-BN, avec en encart sa transformée de Fourier, (e) zoom sur le carré blanc de l'image (d), avec la séquence d'empilement des plans atomiques ABC mise en avant, (f) image haute résolution simulée d'un empilement de r-BN dans les conditions d'illumination utilisées expérimentalement [62]. Les points orange (bleus) figurent les positions atomiques en projection des atomes de bore (azote) respectivement.

L'analyse présentée ici pour l'analyse HRTEM est aussi valable pour les images STEM en mode Bright field qui donnent de façon équivalente accès à une image du réseau cristallin dans les conditions utilisées dans ce travail. Pour analyser les images prises en STEM, et notamment

en extraire l'empilement des films analysés, nous avons réalisé la simulation à l'aide du logiciel *Prismatic* [429–431], à partir des positions d'atomes extraits de Crystal Maker (a pour le r-BN). Les paramètres pour la simulation sont 0.05 Å pour la taille de pixel, 300 keV pour l'énergie, 2 Å pour la limite de potentiel, 30 mrad pour le demi-angle de sonde, 32 mrad pour la limite α de sonde, 40 Å pour le paramètre C1 (défocus), 1 μ pour le C3 (correction d'aberration sphérique), 100 μ pour le C5, 2 Å pour l'épaisseur de tranche, 1 mrad pour le pas d'angle de détecteur et 0.25 Å pour le pas de sonde. L'algorithme sélectionné pour la modélisation est l'algorithme PRISM. L'image des potentiels atomique du r-BN modélisé par le logiciel est présentée en Figure I.14b, et les images simulées avec les différents détecteurs en Figures I.14c à I.14f.

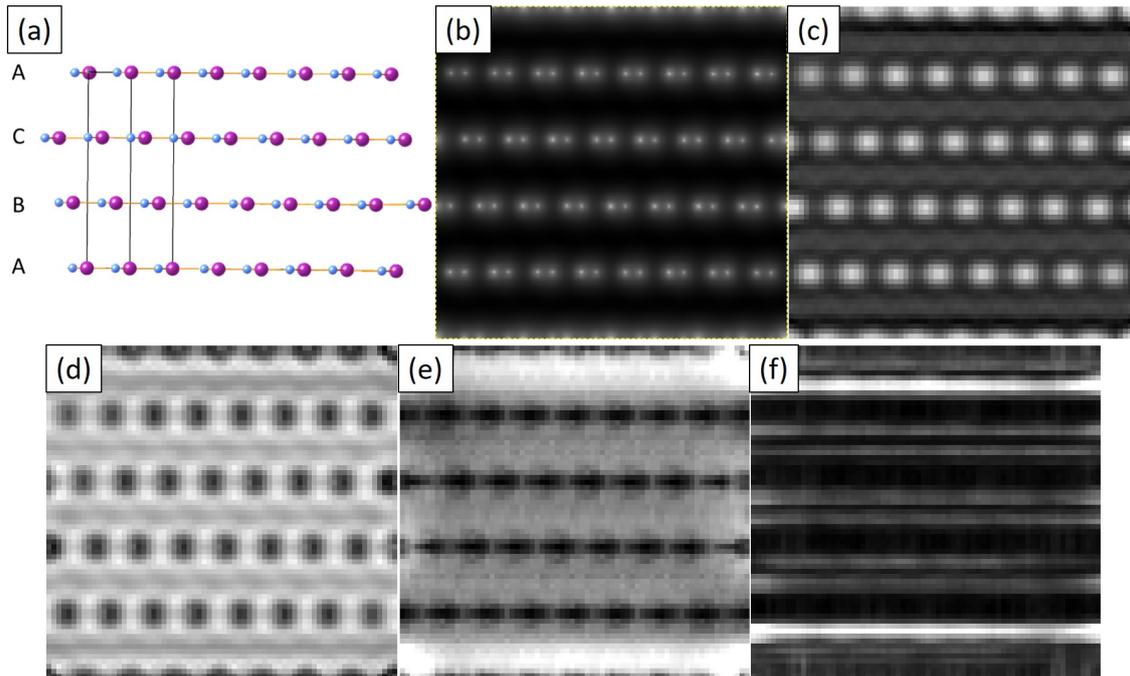


Figure I.14 – (a) Modèle Crystal Maker du r-BN utilisé pour les simulations. (b) Image des potentiels atomiques du r-BN simulée par Prismatic. Images STEM avec les détecteurs (c) champ clair, (d) champ sombre 2, (e) champ sombre 4 et (f) HAADF avec nos conditions d'acquisition.

Le spectre EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons) présente deux régions d'intérêt. La première, à faible énergie, appelée "low loss" (<50 eV), est présentée en Figure I.15a pour le h-BN en noir et le r-BN en bleu [62]. La seconde, à plus haute énergie, est située au niveau des pertes de cœur. Elle est présentée en Figure I.15b. Il n'est pas encore établi si l'EELS permet de différencier les phases du BN [39, 62]. En revanche, elle permet une analyse de la nature des environnements chimiques locaux et des états de liaison chimique du BN.

Les pertes faibles sont dues à des transitions interbandes des électrons de valence et à des plasmons, et donnent donc des indications sur la structure de bande du matériau. Pour le h-BN et le r-BN, on trouve successivement le seuil d'excitation interbande à 6 eV, en relation avec leur gap optique, puis les pics plasmons π à 9 eV et σ à 16 eV, ainsi que leur somme à 25 eV.

Les pertes de cœur sont dues à la communication d'une partie de l'énergie cinétique du faisceau incident à des électrons de cœur de la matière, qui passent en bande de valence. Elles permettent

ainsi une identification de la composition chimique de la zone analysée. Les différents seuils sont indiqués en couleur sur le spectre en Figure I.15b [435]. Le seuil K du bore est à 190 eV, et celui de l'azote à 399 eV. Les seuils K de l'oxygène et du carbone peuvent apparaître à 532 et 284 eV en cas de contamination. Les structures fines près des seuils du bore et de l'azote renseignent sur leur environnement chimique proche, c'est à dire la nature des liaisons chimiques propres à la structure cristalline de la phase BN ou dues à des contaminants. Un zoom au niveau du seuil du bore est présenté en Figure I.15c pour le r et le h-BN. Le premier pic est le pic π^* , qui permet de confirmer l'hybridation sp^2 du BN [436]. Le pic suivant est produit par le pic σ^* , et les deux suivants par des interactions entre les orbitales antiliantes $2p_{xy}$ du bore et les orbitales $2s$ et $2p_{xy}$ de l'azote. Le dernier pic est la résonance du pic σ^* [432, 433]. En cas de substitution de l'azote par du carbone ou de l'oxygène, le pic π^* se décale vers les basses ou hautes énergies respectivement. Ses positions sont indiquées dans la Figure I.15d pour une substitution de l'azote par l'oxygène [434, 437].

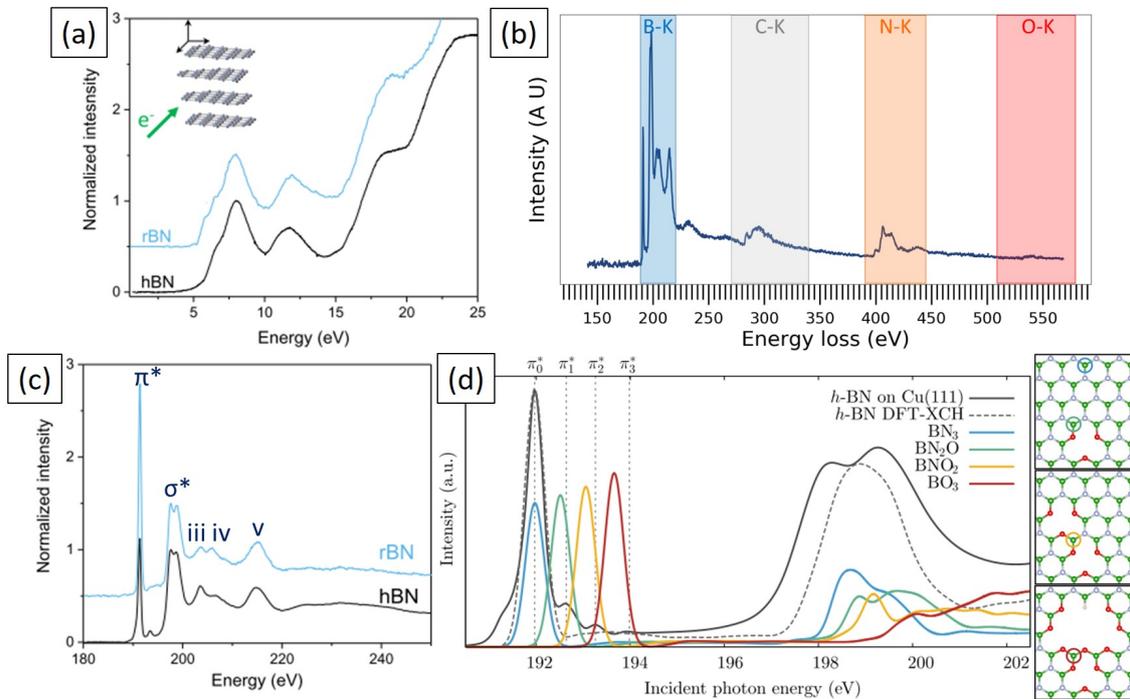


Figure I.15 – (a) Spectres EELS typiques à 200 keV dans la zone de pertes faibles du h-BN (noir) et r-BN (bleu), normalisés par le plasmon π à 8 eV [62]. (b) Spectre EELS typique à 200 keV du BN hybridé sp^2 dans la zone de pertes de cœur, avec les différents seuils mis en évidence en couleur. (c) Spectres EELS typiques à 200 keV du h-BN (noir) et r-BN (bleu) au seuil du bore avec les différents pics attribués [62, 432, 433]. (d) Spectres EELS mesurés (Noir) et simulés au seuil K du bore pour un seul atome de bore en environnement BN_3 (bleu), BN_2O (vert), BNO_2 (jaune) et BO_3 (rouge). Les différentes configurations sont entourées avec leurs couleurs dans les schémas à droite du spectre. Le spectre gris pointillé est la simulation du spectre thermiquement moyennée. Les indications π_0^* - π_3^* indiquent la position du pic π^* et de ses satellites observés expérimentalement. [434].

I.4 Spectroscopies optiques

I.4.1 Spectroscopie Raman

I.4.1.1 Principes de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman s'appuie sur la diffusion inélastique d'un rayonnement dans un matériau, qui produit un photon d'énergie supérieure (Anti-Stokes) ou inférieure (diffusion Raman Stokes) au photon incident absorbé. Ces deux modes de diffusion sont illustrés par les schémas en Figures I.16a et I.16b respectivement [438]. Les niveaux de vibration de plus basse énergie étant plus peuplés que ceux de plus haute énergie, la diffusion Stokes est plus intense que l'anti-Stokes. Nous nous focalisons donc sur la partie Stokes du spectre Raman. La variation d'énergie par rapport à l'énergie laser incidente, appelée décalage Raman, est caractéristique de l'énergie des états vibrationnels du matériau. Ces états vibrationnels sont représentés par des quasiparticules, appelés phonons, représentant les vibrations collectives des atomes dans un réseau cristallin. La spectroscopie Raman permet donc d'accéder à plusieurs informations, comme la nature des liaisons chimiques dans un matériau, donc sa composition, mais également sa phase et sa structure cristalline.

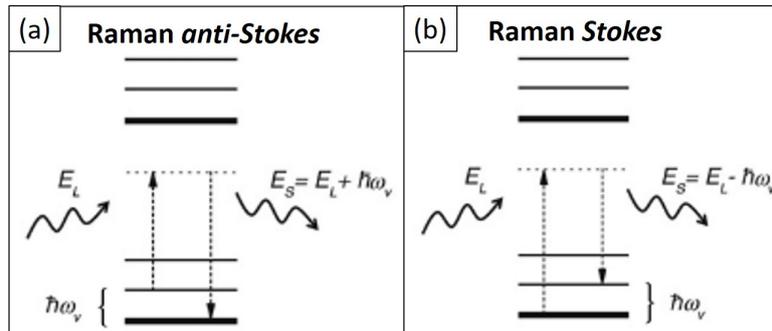


Figure I.16 – Schémas simplifiés des processus de diffusion (a) Raman anti-Stokes et (b) Raman Stokes [438]

Les modes de vibration actifs dans le h- et le r-BN, et présentés au Chapitre A, paragraphe A.2.4, sont rappelés en Figure I.17a. Les deux phases partagent un mode de vibration dans le plan des feuillets, (mode de symétrie E_{2g} , et que l'on nommera pic E_{2g} par la suite pour plus de simplicité) à 1366 cm^{-1} , et se distinguent par la présence d'un mode hors du plan peu intense (mode de symétrie A_1) pour le r-BN vers 790 cm^{-1} , et d'un mode de cisaillement rigide (mode de symétrie E_{2g} pour le h-BN à 52 cm^{-1}). Les spectres typiques du h et du r-BN sont rappelés en Figure I.17b, avec les pics correspondant aux différents modes décrits indiqués. Le pic à 1366 cm^{-1} est utilisé pour étudier la qualité cristallographique du BN [82]. Plus sa largeur à mi-hauteur est élevée, moins la qualité du BN est considérée comme bonne. La largeur à mi-hauteur de référence du pic à 1366 cm^{-1} est de 8 cm^{-1} pour le h-BN et de 12 cm^{-1} pour le r-BN. Par ailleurs, la position et la largeur à mi-hauteur de ce pic dépendent de la température de mesure : quand celle-ci augmente, le pic se déplace vers les faibles nombres d'ondes et sa largeur à mi-hauteur augmente [73, 81, 86, 439, 440]. Comme vu au Chapitre A, paragraphe A.2.4 le décalage en fréquence du pic à 52 cm^{-1} indique quant à lui l'épaisseur du h-BN caractérisé :

à partir de 20 couches, il se décale progressivement vers les faibles nombres d'onde, et atteint 37 cm^{-1} pour un échantillon de deux couches de h-BN Figure A.8 [48, 81].

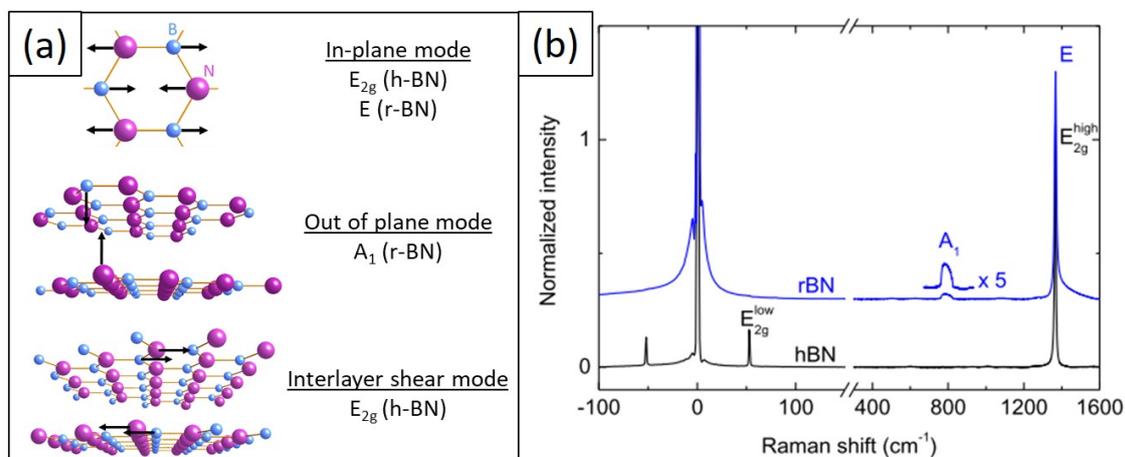


Figure I.17 – (a) Schéma des différents modes de vibration Raman possibles dans le h-BN et le r-BN. En haut : mode de vibration dans le plan (E_{2g} pour le h-BN, E pour le r-BN). Au milieu : mode de vibration hors du plan (A_1 pour le r-BN). En bas, mode de cisaillement rigide interfeuillet (pour le h-BN). (b) Spectres Raman du hBN (noir) et rBN (bleu) normalisés à l'amplitude du mode principal à $1366\text{-}1367 \text{ cm}^{-1}$ extraits de [62]. Les deux spectres sont décalés verticalement pour en simplifier la lecture.

La majorité des études Raman du BN hybridé sp^2 sont effectuées en conditions non résonantes, c'est-à-dire avec une énergie d'excitation très inférieure au gap du BN. L'utilisation d'un laser UV de 265 nm permet d'obtenir un rapport signal sur bruit meilleur en se plaçant dans des conditions proches de la résonance [78, 441].

I.4.1.2 Description de l'appareil

Le spectromètre Raman utilisé dans cette thèse est un modèle Renishaw Invia, et son schéma est présenté en Figure L.18. Il est équipé d'un système d'imagerie directe avec des objectifs parafocaux x5, x20 x50 et x100 et d'une platine motorisée x-y-z avec une précision et une répétabilité de 100 nm. Il est muni de deux réseaux à 1200 et 2400 traits/mm permettant de choisir respectivement une fenêtre de 3127 nm ou 1489 nm de largeur spectrale. Trois lasers, à 473, 532 et 785 nm peuvent être utilisés pour l'excitation. La source utilisée pendant la thèse est un laser bleu (Cobolt 473 nm) délivrant une puissance maximale de 20 mW. L'utilisation d'un laser bleu permet de se rapprocher des conditions résonantes pour le Raman du BN et donc d'améliorer le signal sur bruit. La taille du spot est de $0.679 \mu\text{m}^2$ au minimum avec le grossissement x100, tandis que la résolution spectrale atteint 1.4 cm^{-1} avec le réseau à 2400 traits/mm. Le spectromètre est contrôlé par le logiciel Wire via un ordinateur, qui permet d'acquérir des spectres, d'enregistrer des cartographies hyperspectrales et de traiter les spectres. Les spectres sont tracés en intensité (unité arbitraire ou A. U.) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

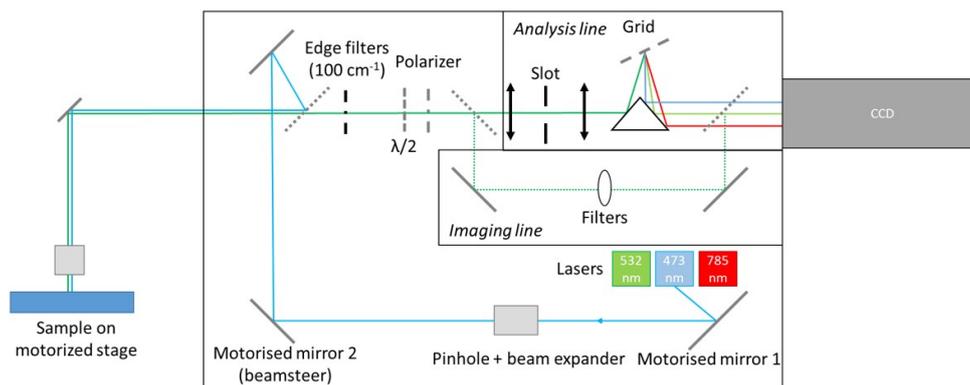


Figure I.18 – Schéma de fonctionnement du spectromètre Raman utilisé pendant la thèse.

La détection du mode de cisaillement rigide à 52 cm^{-1} nécessite un montage spécial car les spectromètres Raman usuels sont munis de filtres qui coupent le signal autour de la fréquence du laser jusqu'à 100 cm^{-1} environ. Notre appareil n'en étant pas équipé, la détection de ce pic n'est pas possible.

I.4.1.3 Traitement des données

Dans ce paragraphe, le traitement des données Raman après acquisition sera décrit pour des spectres de BN sur SiO_2 . Après acquisition d'un spectre, les éventuelles raies cosmiques sont supprimées à l'aide du logiciel Wire, et les données sont exportées. Un spectre Raman typique acquis sur un échantillon de BN synthétisé pendant la thèse, et transféré sur SiO_2/Si est présenté en Figure I.19a. Sur ce spectre, les pics utiles sont le pic E_{2g} du BN à 1366 cm^{-1} , et le pic à 980 cm^{-1} , qui est un pic du SiO_2 . Les spectres sont tronqués entre 900 et 1050 cm^{-1} et 1200 et 1800 cm^{-1} à l'aide d'un script Python pour conserver les pics utiles. La suite du traitement des données est effectuée à l'aide du logiciel Origin Pro.

Pour la partie du spectre après 1200 cm^{-1} , le spectre est lissé à l'aide d'une méthode de filtre de la FFT (Fast Fourier Transform). Le spectre lissé est présenté en bleu en Figure I.19c. Puis, la ligne de base est modélisée par le logiciel Origin par la méthode des moindres carrés asymétriques. Elle est indiquée en orange sur le spectre en Figure I.19c. Le spectre après soustraction est présenté en Figure I.19d. Les pics résiduels sont alors détectés et modélisés par Origin. La forme des pics choisis pour la modélisation est une combinaison linéaire entre un pic gaussien et un pic Lorentzien. De cette modélisation sont extraites la position, la largeur à mi-hauteur, l'aire et l'intensité des pics. Pour un spectre Raman d'un film de BN typique, Origin évalue la précision de la position extraite à 0.2 cm^{-1} et celle de la largeur à mi-hauteur à 0.4 cm^{-1} .

Pour la partie entre 900 et 1050 cm^{-1} , le pic est directement détecté et son aire, son intensité maximum et la position du maximum sont calculées par Origin. Il nous permet de calculer l'aire et l'intensité relatives du pic E_{2g} . En effet, lors des longues acquisitions, l'intensité et l'aire des pics diminuent de manière régulière, comme visible sur la cartographie de 144 points de l'aire du pic de SiO_2 à 980 cm^{-1} en Figure I.19e. Cela peut être dû à une dérive du focus du

laser, car la largeur à mi-hauteur du pic reste constante, comme visible sur la cartographie en Figure I.19f. Pour s'assurer que cette dérive n'impacte pas l'aire et l'intensité des pics d'intérêt, nous utiliserons le pic à 980 cm^{-1} du SiO_2 comme référence. L'aire et l'intensité du pic E_{2g} seront calculées relativement à l'aire et l'intensité du pic à 980 cm^{-1} . Seule l'aire relative sera utilisée pour comparer les échantillons dans la thèse. En effet, elle permet de limiter l'impact de la qualité du BN sur son intensité.

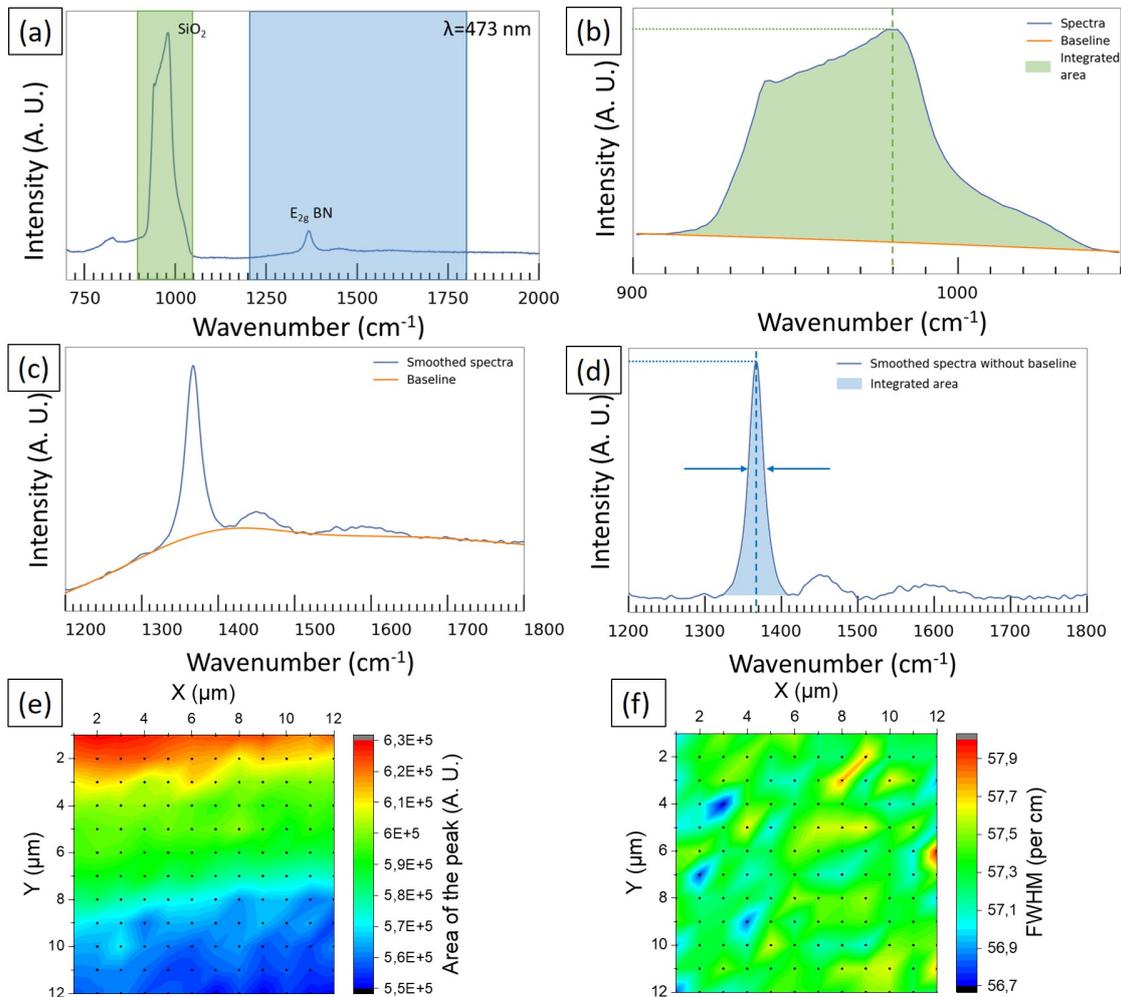


Figure I.19 – Spectre Raman à différentes étapes du traitement de données (a) Après acquisition et retrait des raies cosmiques, (b) après modélisation de la ligne de fond (orange) et intégration du pic de SiO_2 (l'aire du pic est matérialisée en vert) (c) après lissage (courbe bleue) et modélisation de la ligne de fond du pic E_{2g} (orange) et (d) après soustraction de la ligne de fond (Le pic est colorié en bleu). Cartographies de (e) l'aire et (f) la largeur à mi-hauteur du pic du SiO_2 à 979 cm^{-1} .

Pour les cartographies, le processus est un peu adapté : les données sont traitées de la même façon jusqu'à la modélisation dans Origin, puis l'outil "batch processing" d'Origin est utilisé pour modéliser les pics, et calculer l'aire et la position du pic de référence du SiO_2 . Il permet de répéter la modélisation décrite précédemment sur un grand nombre de spectres, à condition d'avoir fait une première modélisation et de l'avoir enregistrée comme modèle d'analyse. Sur certains spectres, cette modélisation en masse échoue, et ils doivent être individuellement repris et réanalysés comme décrit précédemment.

I.4.2 FTIR/s-SNOM

I.4.2.1 Principe de fonctionnement

Le s-SNOM (scanning near-field optical microscopy, ou microscopie optique à balayage en champ proche) est une technique de microscopie optique basée sur le concept de l'AFM permettant l'analyse de l'interaction lumière-matière dans un volume défini uniquement par la dimension de l'apex de la pointe AFM. En effet, sous illumination optique, une surconcentration de l'énergie lumineuse a lieu à l'apex de la pointe d'AFM, ce qui permet d'exalter les interactions. L'étude de la lumière diffusée par ce volume au travers de divers modules interférométriques de Michelson, permet de remonter à de nombreuses informations, notamment le spectre d'absorption du matériau. L'AFM est utilisé en mode tapping à une fréquence Ω (souvent de 240kHz). La démodulation du signal mesuré pour différentes harmoniques (de la seconde à la cinquième en fonction des mesures) de cette fréquence d'oscillation permet de retirer les effets de fond [442]. Un schéma de fonctionnement typique d'un s-SNOM-FTIR est présenté en Figure I.20.

Pour le h- et le r-BN les modes actifs en FTIR sont les modes A_{2u} et E_{1u} autour de 800 et 1367 cm^{-1} , comme vu dans le Chapitre A, paragraphe A.2.4. L'analyse FTIR permet de déterminer la nature des liaisons dans le matériau, et donc de différencier les BN hybridés sp^2 et sp^3 [200, 205], ainsi que leurs proportions. Le s-SNOM est utilisé dans la caractérisation du BN pour accéder à des mesures d'épaisseur indirectes [443, 444], des mesures de contraintes dans le film [445], et des mesures de constantes diélectriques [446].

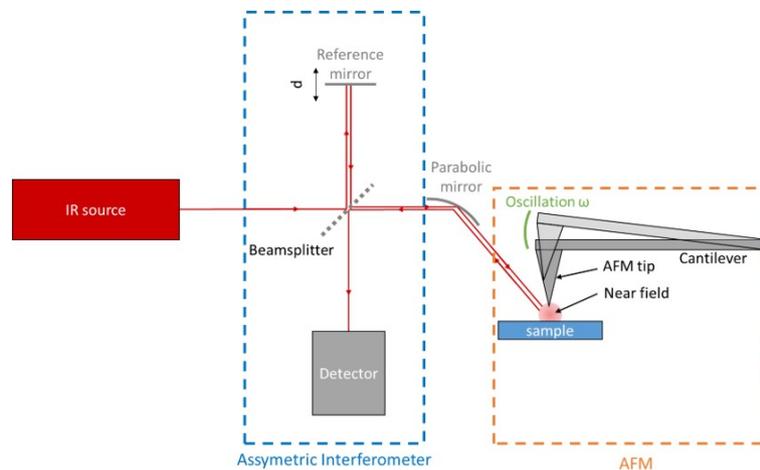


Figure I.20 – Schéma de principe du s-SNOM en mode FTIR utilisé pendant la thèse.

I.4.2.2 Description de l'appareil

Les mesures SNOM ont été réalisées par Baptiste Fix, ingénieur de recherche à l'ONERA (ONERA DOTA/CIO). Le s-SNOM utilisé pendant la thèse est de la marque Attocube. La fréquence de vibration de la pointe utilisée est d'environ 240 kHz et l'amplitude de 60 nm. Après acquisition, les mesures sont déconvoluées à l'aide d'un script Python, pour obtenir le spectre d'absorption et l'indice optique du matériau en fonction du nombre d'onde. Le spectre d'absorption est obtenu à partir du spectre FTIR. Un exemple de spectre typique obtenu sur

des cristaux de h-BN exfolié est présenté en Figure I.21a [447]. Un exemple de spectre FTIR obtenu sur des films de r et t-BN synthétisé par Chubarov *et al.* par MOCVD sur saphir est présenté en Figure I.21b [356]. Les spectres d'absorption ne permettent pas de différencier les phases de BN hybridé sp^2 .

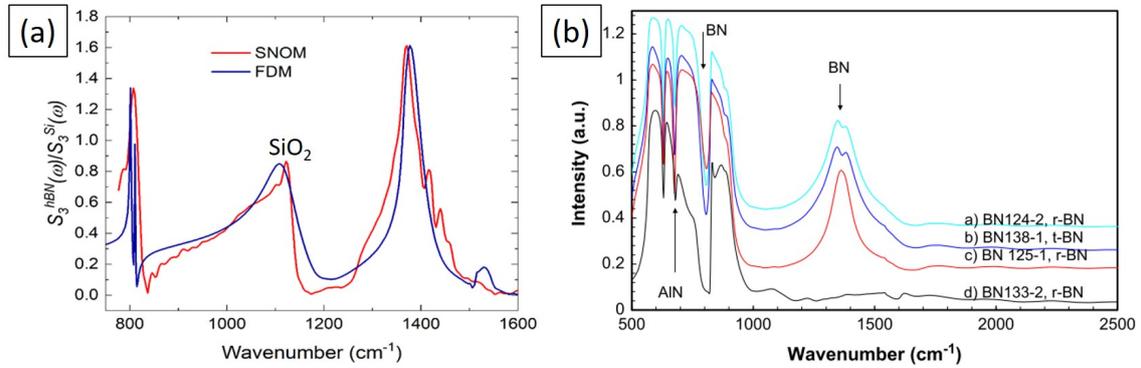


Figure I.21 – (a) Spectre FTIR typique de cristaux de h-BN exfoliés obtenu par s-SNOM [447]. (b) Spectres FTIR de films de r et t-BN obtenus par MOCVD sur AlN/ Al_2O_3 [356].

Dans ce chapitre, les moyens de synthèse, de préparation et de caractérisation des échantillons utilisés dans la thèse ont été décrits. La chaîne de caractérisation est décrite en Figure I.22. Après synthèse, un échantillon est caractérisé par microscopie optique et électronique à balayage pour vérifier son intégrité et la topologie de sa surface. Ensuite, sa rugosité est mesurée par microscopie à force atomique (AFM). Puis, il est clivé pour qu'une partie soit transférée par voie liquide sur SiO_2/Si et sur grille MET. Il est ensuite caractérisé par spectroscopie Raman pour vérifier que du BN hybridé sp^2 est obtenu, et analyser son homogénéité à l'échelle millimétrique. Son épaisseur et sa rugosité après transfert sont mesurées par AFM. Enfin, sa cristallinité et sa morphologie à l'échelle nanométrique sont analysées par microscopie électronique en transmission. Pour certains échantillons seulement, des coupes transverses sont réalisées en FIB pour analyser l'empilement du BN et sa relation d'épitaxie avec le nickel. Des caractérisations plus poussées peuvent également être réalisées par *s*-SNOM/FTIR, EELS, EDX ou EBSD.

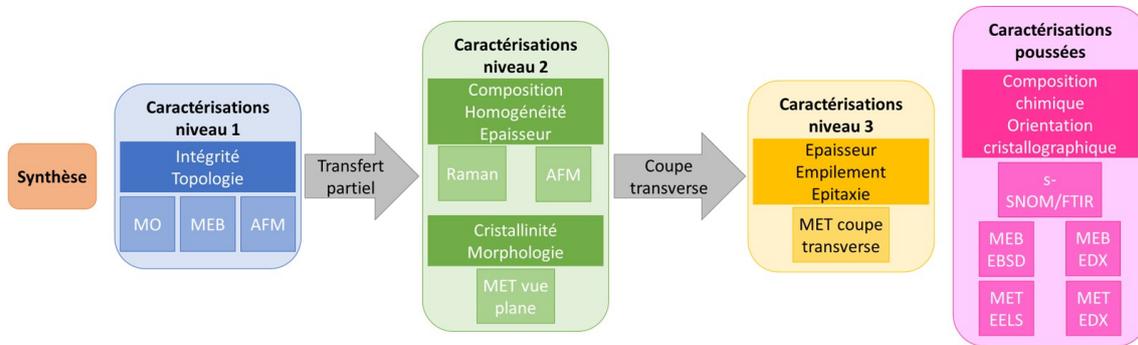


Figure I.22 – Schéma de la chaîne de caractérisation d'un échantillon synthétisé pendant la thèse

 Du nickel polycristallin au nickel monocristallin

Dans la première partie de chapitre, nous présentons le travail de transposition des procédés de synthèse du bâti de synthèse CVD vers le nouveau bâti de synthèse CVD Annealsys. Nous proposons une étude détaillée de l'influence de l'orientation cristalline du nickel sur la structure et la qualité du BN synthétisé. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la transition des substrats polycristallins aux substrats monocristallins en couche mince pour la synthèse de BN. Nous présentons les difficultés rencontrées lors de l'utilisation des substrats sélectionnés avec les préparations de surface classiques. Nous présentons le traitement in-situ spécifique développé avec Annealsys. Cette thèse s'inscrivant dans une collaboration industrielle, nous avons porté une attention toute particulière à la reproductibilité et la simplicité du procédé. Nous détaillons également ce travail dans ce chapitre.

Sommaire

II.1	Rappel des résultats : synthèse de BN sur nickel polycristallin - CVD ONERA	96
II.2	Synthèse de BN sur nickel polycristallin - CVD Annealsys	99
II.2.1	Conditions de synthèse.	99
II.2.2	Morphologies du BN en fonction de l'orientation du nickel.	100
II.2.3	Morphologie et cristallinité à l'échelle nanométrique.	104
II.2.4	Topologie et propriétés vibrationnelles après transfert sur SiO ₂ /Si	105
II.2.5	Comparaison avec le BN synthétisé sur la CVD ONERA	108
II.2.5.1	Cristallinité et empilement	108
II.2.5.2	Epaisseur et rugosité	108

II.2.5.3	Spectroscopie Raman	108
II.2.6	Conclusion	109
II.3	Évolution vers les substrats de nickel monocristallins	110
II.3.1	Description des substrats Ni(111)/YSZ/Si(111)	111
II.3.1.1	Composition et cristallinité	111
II.3.1.2	Etat de surface	112
II.3.2	Recuit simple sous hydrogène.	113
II.3.3	Origine des défauts siliciurés et alternatives au simple recuit sous H ₂	115
II.4	Stabilisation du substrat de Ni(111)/YSZ/Si(111) en LP CVD.	117
II.4.1	Traitement thermique double étape.	117
II.4.2	Simplification	118
II.4.2.1	Recuit simple sous vide à 600°C.	118
II.4.2.2	Recuit flash sous vide.	120
II.4.3	Reproductibilité du prétraitement thermique double étape.	122
II.4.3.1	Résultats de reproductibilité	122
II.4.3.2	Caractérisation de l'état intermédiaire	122
II.4.3.3	Origine du changement d'aspect.	123
II.4.3.4	Mécanisme de stabilisation du substrat	124

II.1 Rappel des résultats : synthèse de BN sur nickel polycristallin - CVD ONERA

Ma thèse s'inscrit dans la lignée d'un travail commencé en 2014 par l'équipe sur la synthèse de BN sur du nickel polycristallin par CVD sur le bâti CVD ONERA décrit en détail au paragraphe I.1.1 du Chapitre I. Ce bâti de croissance présente une chambre à parois chaudes, un système de chauffage par induction, et un vide limite de 10^{-3} mbar. Les résultats obtenus avant ma thèse ont été publiés dans [381]. La synthèse a été réalisée sur des substrats centimétriques de nickel polycristallin, d'épaisseur 25 μm et de pureté 99.99 %. Le cycle complet est présenté en Figure II.1 et détaillé ci-dessous.

Recuit (en orange) : Une fois le vide établi, la chambre est chauffée à raison de 25 °C/min, sous vide jusqu'à 600 °C. Un recuit d'une heure sous vide est effectué pour augmenter la taille des grains de nickel. La chambre est ensuite refroidie en pompage sans régulation de pression par un refroidissement naturel, dont la vitesse maximum est imposée par l'inertie de l'enceinte.

Chauffage : La chambre est ensuite chauffée à raison de 25 °C/min, sous vide jusqu'à 600 °C puis sous atmosphère réductrice (50 sccm d'hydrogène) jusqu'à 1000 °C.

Recuit sous H₂ (en bleu) : Un recuit à 1000 °C pendant dix minutes sous 50 sccm d'H₂ et une pression régulée de 0.3 mbar est effectué pour retirer l'oxyde et les pollutions de surface.

Exposition au précurseur B et N (en gris), à 1000 °C, sous un flux de 50 sccm d'H₂ et une pression régulée à 0.3 mbar. La durée d'exposition est de vingt minutes et le flux de borazine est de 2.5 sccm.

Refroidissement (en vert), en pompage sans régulation de pression, à une vitesse de 13 °C/min entre 1000 et 600 °C, puis un refroidissement naturel, dont la vitesse maximum est imposée par l'inertie de l'enceinte. Un débit de 50 sccm de H₂ est envoyé jusqu'à 450 °C environ pour maintenir une atmosphère réductrice, puis toutes les arrivées de gaz sont coupées jusqu'à température ambiante.

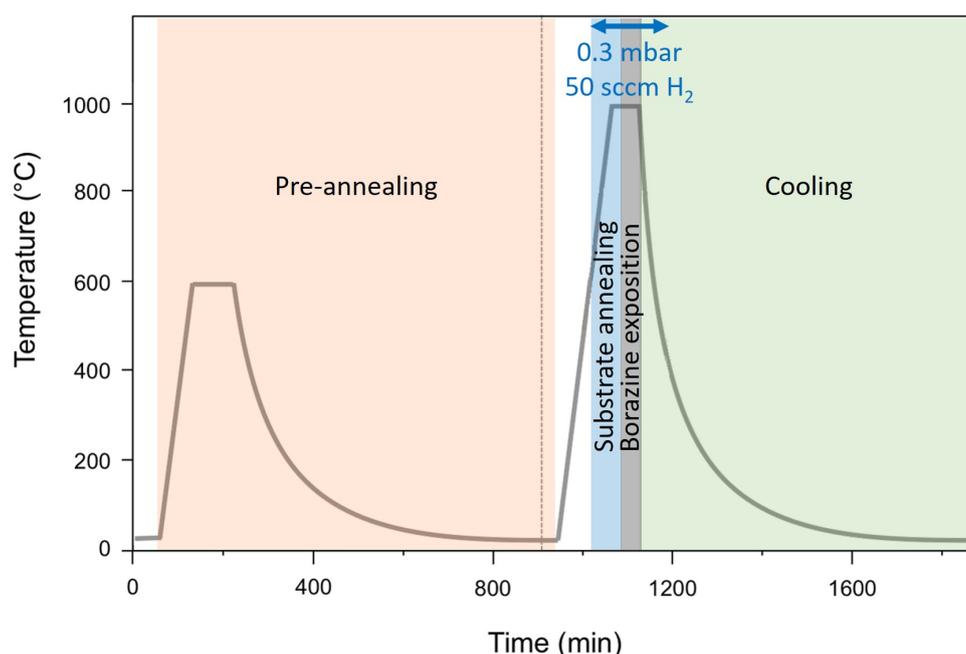


Figure II.1 – Cycle thermique de la synthèse du réacteur CVD ONERA mettant en évidence les différentes parties de la synthèse.

Une étude a permis de mettre en évidence un impact fort de l'orientation cristallographique des grains de nickel sous-jacents sur le BN synthétisé. L'analyse croisée des images MEB, EBSD (Figures II.2a et II.2b) et STEM-HAADF du film de BN synthétisé sur des feuillets de nickel polycristallins et transféré sur grille TEM (Figures II.2c et II.2d) a permis de mettre en évidence des morphologies de BN différentes, c'est à dire un film plan sur les orientations (111) ou des dômes sur les orientations (001) et (110). L'image en STEM-HAADF, présentée en Figure II.2d, illustre les discontinuités observées entre les dômes. Un zoom superposé avec une carte de niveau est présenté en Figure II.2e. Elle met en évidence des variations d'épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres au sein des dômes. Une diffraction en sélection d'aire typique enregistrée dans les dômes est donnée en Figure II.2f. Les réflexions sont situées sur des cercles aux positions attendues pour du BN sp². Chaque cercle de diffraction est peuplé de plusieurs taches qui révèlent que les dômes sont constitués de domaines d'orientations différentes.

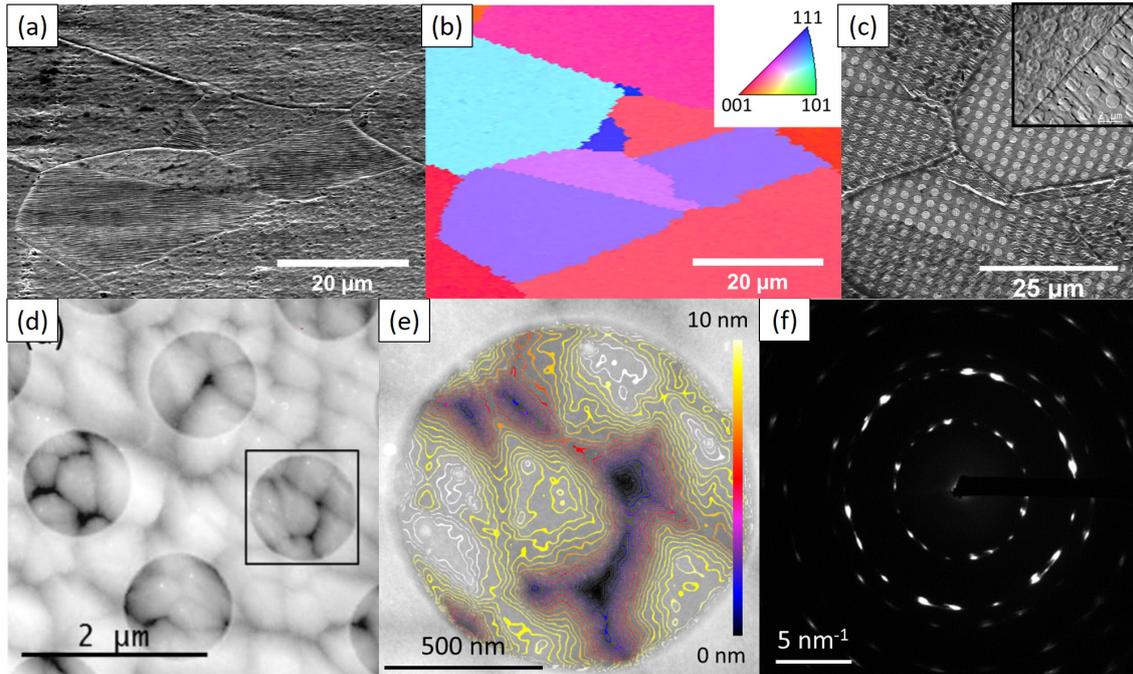


Figure II.2 – (a) Image MEB des grains de nickel après synthèse. (b) Cartographie EBSD de la zone précédente. En encart est présentée l'échelle de couleurs des orientations cristallographiques, avec les surfaces en rouge pour l'orientation (100), bleue pour l'orientation (111) et vert pour la (101). Les couleurs intermédiaires représentent les surfaces vicinales. (c) Image MET en vue plane montrant les empreintes de joints de grains du nickel dans le film de BN, et les différentes morphologies du film de BN. Le motif circulaire correspond aux trous dans la grille MET. En encart : zoom de l'image précédente sur un joint de grain entre deux morphologies de film de BN. (d) Image STEM-HAADF à faible grandissement d'un film de BN synthétisé sur un grain (001) du nickel. (e) Image STEM-HAADF de la zone entourée en noir dans l'image précédente superposée avec une carte de niveau des grains, montrant les différences d'épaisseur. (f) Diffraction en sélection d'aire du film de BN précédent [381].

Sur les grains (111), le film est plan et monocristallin, comme visible sur l'image MET et la diffraction d'électrons présentées en Figure II.3a et b. Une étude plus précise de l'empilement, réalisée en MET sur une coupe transverse, met en évidence un mélange d'empilement ABC et AB des feuillets. L'image en HRTEM du film de BN et les images filtrées et superposées avec des simulations Crystal Maker montrant les différents empilements sont présentées en Figures II.3d et II.3e. Un spectre Raman typique du BN synthétisé sur les grains (111) est présenté en Figure II.3c. Le mode à 1370 cm^{-1} de vibration dans le plan pour du BN hybridé sp^2 et le mode de respiration des couches A_1 à 808 cm^{-1} typique du BN rhomboédrique ont été observés.

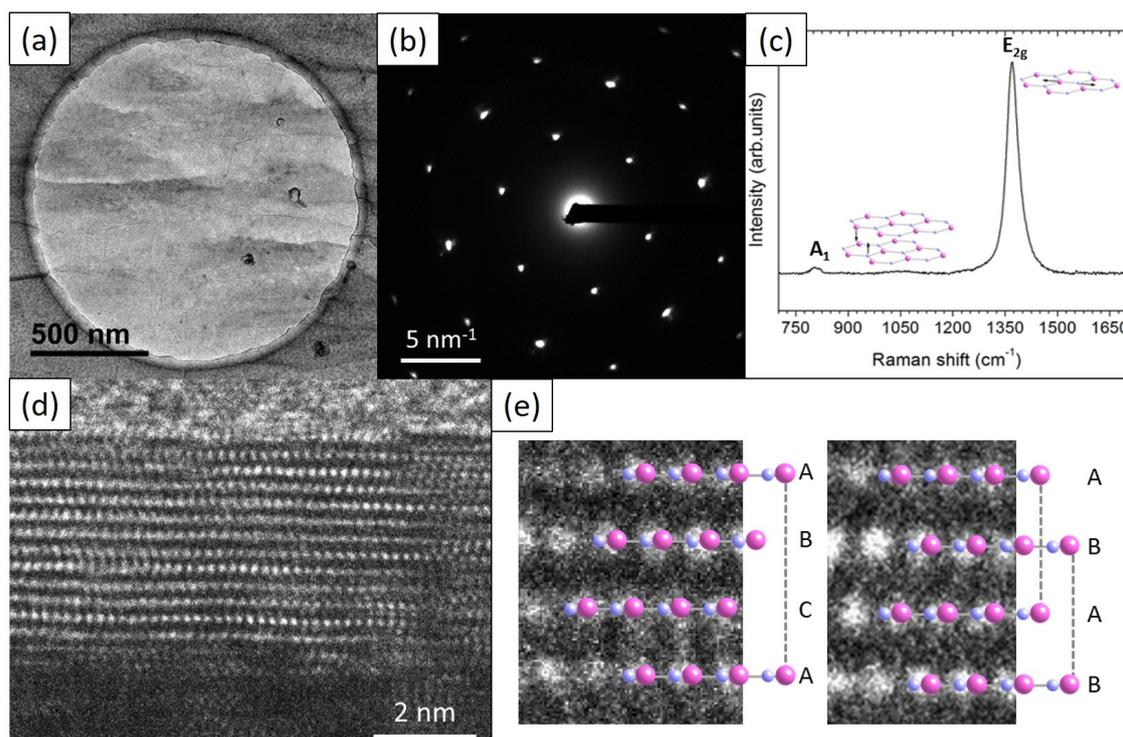


Figure II.3 – (a) Image MET en vue plane d'un film de BN synthétisé sur un grain (111) du nickel. (b) Diffraction en sélection d'aire du film de BN précédent. (c) Spectre Raman typique d'un film de BN synthétisé sur un grain (111) du nickel montrant à la fois le mode de vibration dans le plan à 1370 cm^{-1} et le mode de respiration des couches A_1 à 808 cm^{-1} . (d) Image HRTEM en coupe du film de BN synthétisé sur un grain (111) du nickel. (e) Image HRTEM filtrée superposée avec une simulation Crystal Maker de l'empilement ABC (gauche) et AB (droite) du BN hybridé sp^2 [381].

Le bâti CVD utilisé pour cette étude manquait de souplesse au niveau des conditions de synthèse. L'ONERA et la société Annealsys ont noué une collaboration de recherche pour le développement de la synthèse de films de BN par LPCVD. Le bâti utilisé dans ma thèse est l'AS-ONE décrit en détails au paragraphe I.1.2 du Chapitre I. Brièvement, ce bâti est un réacteur à parois froides, utilisant un système de chauffage par lampes halogènes, dont le vide limite est de 0.5 mbar. Nous présentons ci-dessous le cycle de synthèse détaillé.

II.2 Synthèse de BN sur nickel polycristallin - CVD Annealsys

II.2.1 Conditions de synthèse

Les conditions ont été choisies les plus proches possibles de celles utilisées dans le bâti précédent, afin de confirmer que les résultats obtenus ne dépendaient pas du bâti de croissance. Nous avons notamment conservé les mêmes gaz (H_2 , borazine), les mêmes températures d'exposition aux gaz et les mêmes rampes de refroidissement. La synthèse a donc été réalisée sur des substrats centimétriques de nickel polycristallin, d'épaisseur $25\ \mu\text{m}$ et de pureté 99.99 %. Le précurseur employé est de la borazine non diluée, stockée à $-4\text{ }^\circ\text{C}$. Le cycle thermique choisi est présenté en Figure II.4. Une fois les échantillons placés sur le suscepteur, le vide est fait dans la chambre jusqu'à 0.5 mbar. La chambre est ensuite remplie 3 fois jusqu'à pression atmosphérique d'argon, avant d'être vidée jusqu'à 0.5 mbar.

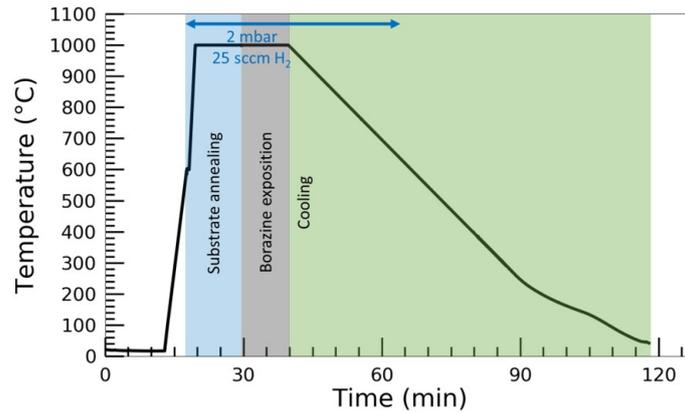


Figure II.4 – Cycle thermique de la synthèse mettant en évidence les différentes étapes.

Chauffage : Une fois le vide établi, le suscepteur est chauffé par les lampes halogènes jusqu'à 600 °C à raison de 120 °C/min, avec un contrôle au thermocouple. Puis 25 sccm d'hydrogène sont introduits dans la chambre à partir de 600 °C. La pression de travail est fixée à 2 mbar. Le suscepteur est ensuite chauffé jusqu'à 1000 °C à 300 °C/min, toujours sous 25 sccm d'H₂.

Recuit sous H₂ (en bleu) : Un recuit à 1000 °C de 10 minutes sous 25 sccm d'H₂ est effectué pour retirer l'oxyde et les pollutions de surface.

Exposition au précurseur B et N (en gris) : La borazine est introduite par contrôleur de flux dans la chambre, à un flux de 2 sccm pendant dix minutes, le flux d'hydrogène restant par ailleurs constant. Ce temps d'exposition est réduit de moitié par rapport à celui effectué dans le réacteur CVD ONERA pour limiter l'encrassement de la chambre par la borazine, qui polymérise à chaud sous infrarouge [448].

Refroidissement (en vert) : Le flux de borazine est coupé et le suscepteur est refroidi à 15 °C/min, d'abord sous hydrogène jusqu'à 400 °C puis sous vide jusqu'à température ambiante.

Nous caractérisons les échantillons réalisés en MEB, EBSD, MET et Raman. Il s'agit de vérifier si l'on retrouve les mêmes résultats que dans le bâti CVD ONERA, à savoir une différence de morphologie du BN en fonction de l'orientation de grain de nickel sous-jacent. Nous proposons d'aller plus loin que ce qui avait été fait précédemment, en réalisant des analyses en coupes transverses sur chaque orientation de nickel.

II.2.2 Morphologies du BN en fonction de l'orientation du nickel

Une image MEB à faible grossissement et la cartographie en diffraction d'électrons rétro-diffusés (EBSD) correspondante sont présentées en Figures II.5a et II.5b. En encart le code couleur associé aux orientations cristallographiques du nickel : les surfaces de faibles indices sont représentées en rouge pour l'orientation (100), bleu pour l'orientation (111) et vert pour (101). Les couleurs intermédiaires représentent les surfaces vicinales. Afin de connaître les proportions relatives de chaque orientation de nickel sur le substrat, nous avons tracé la figure de pôle inverse en Figure II.5c. Sur cette version brute, chaque point noir est associé à l'orientation

d'un pixel de l'image. Un traitement statistique a été réalisé pour distinguer les orientations les plus présentes en surface. La figure de pôle est présentée et colorisée en fonction de l'intensité associée à chaque orientation en Figure II.5d. L'échelle de couleur représente la densité de points présents dans un angle de 2 degrés. Les orientations majoritaires sont les orientations vicinales entre les orientations (001) et (101), il y a peu de grains en orientation (111). L'image à plus fort grandissement (SE - 5kV) présentée en Figure II.5e révèle la présence d'îlots rectangulaires en surface. L'analyse croisée de la cartographie EBSD et des images MEB montrent que les îlots sont présents sur toutes les orientations, avec des tailles variables. Leur rapport longueur sur largeur (facteur d'aspect) est de 7 et 6 en moyenne sur l'orientation (111) et les orientations intermédiaires entre (111) et (100), contre entre 2 et 3 pour les autres orientations. Des images à plus fort grandissement sur chaque orientation de nickel sont présentées en Figures II.5f à II.5h. Toutes les orientations présentent des stries, plus ou moins marquées, attribuables à des paquets de marches à la surface du nickel [281]. Les îlots précédemment cités sont clairement observables sur l'orientation (100). Des plis sont observés uniquement à la surface du Ni (110). Ces plis ressemblent à ceux observés lors de la synthèse de BN sur cuivre [313,315,317,321,322,341,343,345] attribués à une différence entre les coefficients d'expansion du substrat et du BN [321].

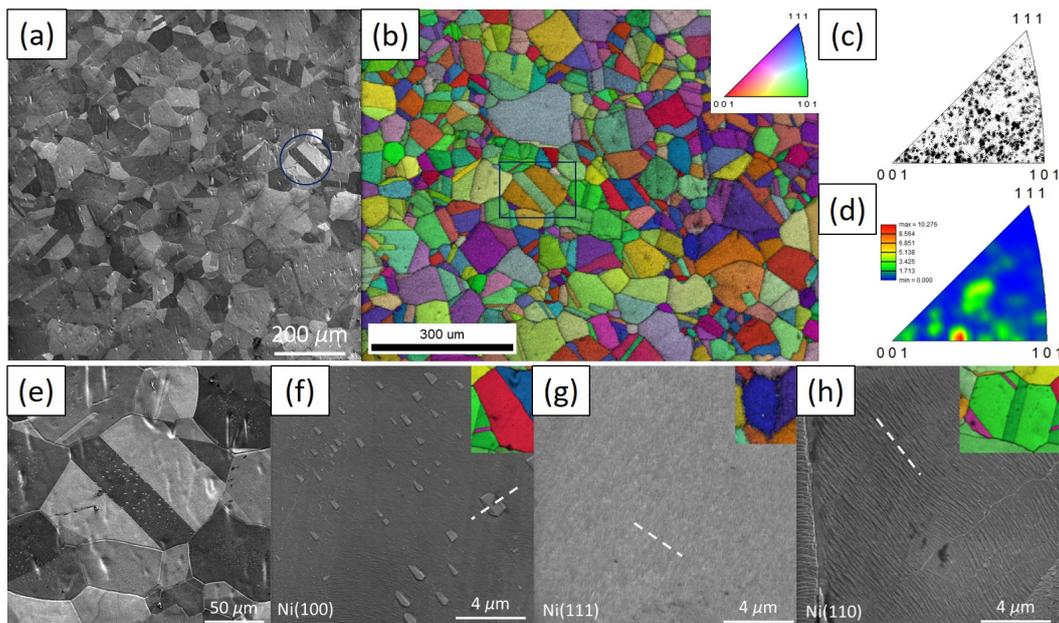


Figure II.5 – (a) Image MEB du substrat de nickel après croissance du BN. (b) Cartographie EBSD du substrat de nickel après croissance de BN. En encart est indiqué le code couleur associé. (c) Figure de pôle inverse de l'échantillon. Chaque point noir correspond à une orientation d'un pixel dans la figure (b). (d) Figure de pôle inverse de l'échantillon après traitement statistique. En encart est indiqué le code couleur, représentant la densité de points présents dans un angle de 2 degrés. (e) Zoom sur un grain présentant des îlots et des macles, repéré par un cercle en (a) et un rectangle en (b). Images MEB de la surface de grains (f) (111), (g) (100) et (h) (110), avec en encart l'image EBSD de chaque grain. En pointillés sont indiquées les localisations des coupes transverses. Paramètres d'acquisition : 5 kV, détecteur SE.

Pour approfondir les analyses, des coupes transverses ont été réalisées sur chaque orientation de nickel. Les caractérisations sont présentées dans les paragraphes suivants.

BN sur Ni(100) : Une image en STEM en champ sombre de la coupe transverse à faible grandissement est présentée en Figure II.6a. Le film de BN est visible en un film noir, continu et régulier sur toute la longueur de la coupe transverse. Les images zoomées en Figures II.6b à II.6d montrent deux zones distinctes. Sur les deux zones, nous pouvons voir un film de 1.5 nm de BN, avec des couches régulièrement empilées mais très corruguées. Une zone amorphe ou mal résolue d'environ 1.5nm est visible sous ces couches. Sur la zone 2, un précipité est observé dans le nickel. Afin d'identifier sa nature, nous avons réalisé une micro diffraction dans ce précipité (Figure II.6e). La simulation de la diffraction, présentée en Figure II.6f, ainsi que la modélisation de l'alliage par Crystal Maker (Figure II.6g), permettent d'identifier cette phase comme étant un alliage de bore et de nickel $Ni_{23}B_6$.

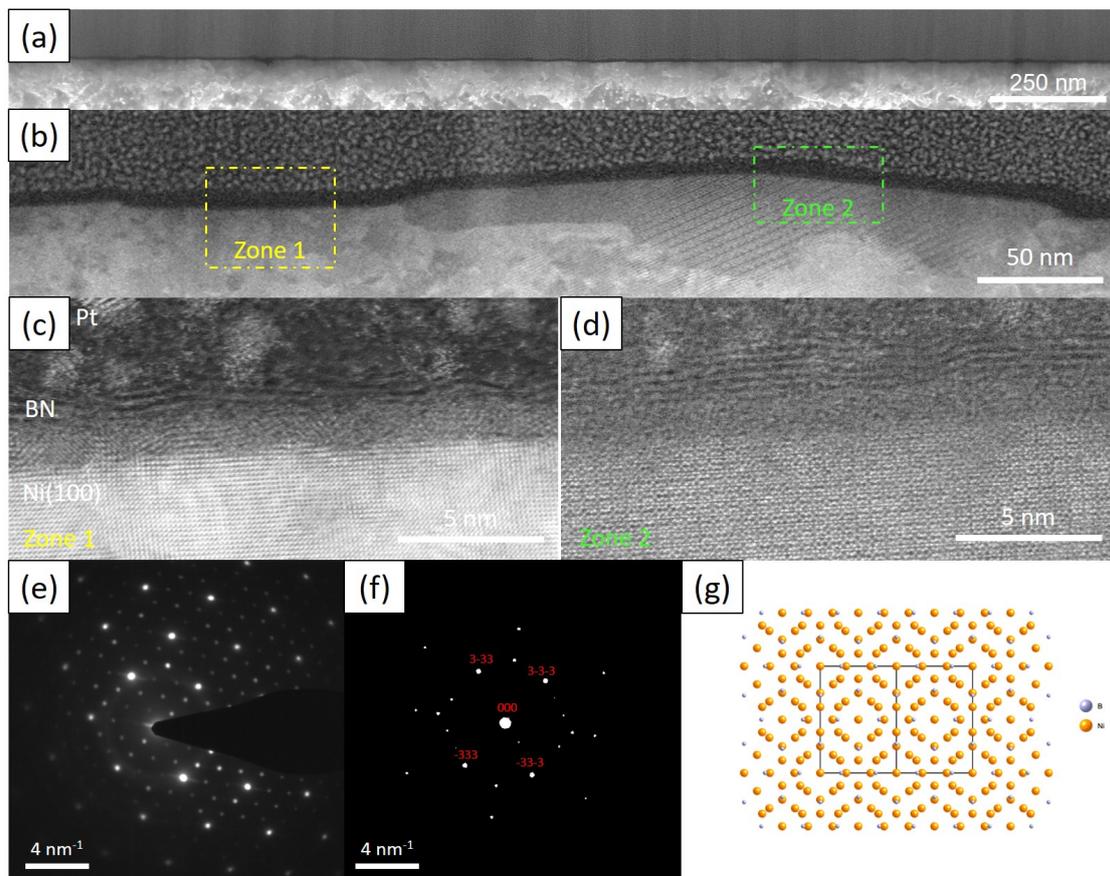


Figure II.6 – Images STEM et MET de la coupe transverse en champ large dans le grain de nickel (100). (a) Image STEM en champ sombre de la lame à faible grandissement. (b), (c) et (d), images STEM en champ sombre du film de BN dans différentes zones et à différents grandissements - 300 kV. (e) Micro diffraction dans le précipité - 200 kV, \emptyset 7 nm. (f) Simulation de la diffraction par Crystal Maker. (g) Modélisation de l'alliage par Crystal Maker.

BN sur Ni(111) : Les images STEM en champ sombre de la coupe transverse à faible et fort grandissements de la lame sont présentées en Figures II.7a et II.7b. Le film de BN, en contraste noir sur l'image, forme un film continu et d'épaisseur homogène. Plusieurs marches de nickel sont observées : nous analysons une zone sur les marches (Zone1) et en bord de marche (Zone2). Sur la zone 1, l'image STEM en Figure II.7c montre des couches de BN sur nickel, empilées régulièrement avec une distance intercouche de 0.33 nm, caractéristique du BN hybridé

sp^2 . L'épaisseur du film de BN est d'environ 1.8 nm (6 couches). Sur la zone 2, en bord de marche du nickel (Figure II.7d), l'image STEM montre un film de BN continu et régulier qui suit la forme de la marche. Un contraste cristallin différent dans le nickel est visible au niveau de la marche. Comme précédemment sur Ni(100), il s'agit d'un précipité de $Ni_{23}B_6$. Quelle que soit la zone, une zone non résolue d'environ 0.5 nm est visible sous les couches de BN. Il peut s'agir de discontinuités de l'épaisseur du nickel dans l'épaisseur de la lame, ou d'une couche de BN amorphe. Les images en STEM haute résolution (Figure II.7e) permettent de déterminer la séquence d'empilement du BN par comparaison avec des simulations d'images effectuées dans les conditions expérimentales. Quelle que soit la zone étudiée, chaque couche n est équivalente à la couche $n+3$. Cette périodicité est caractéristique de la séquence d'empilement ABC, soit du BN rhomboédrique.

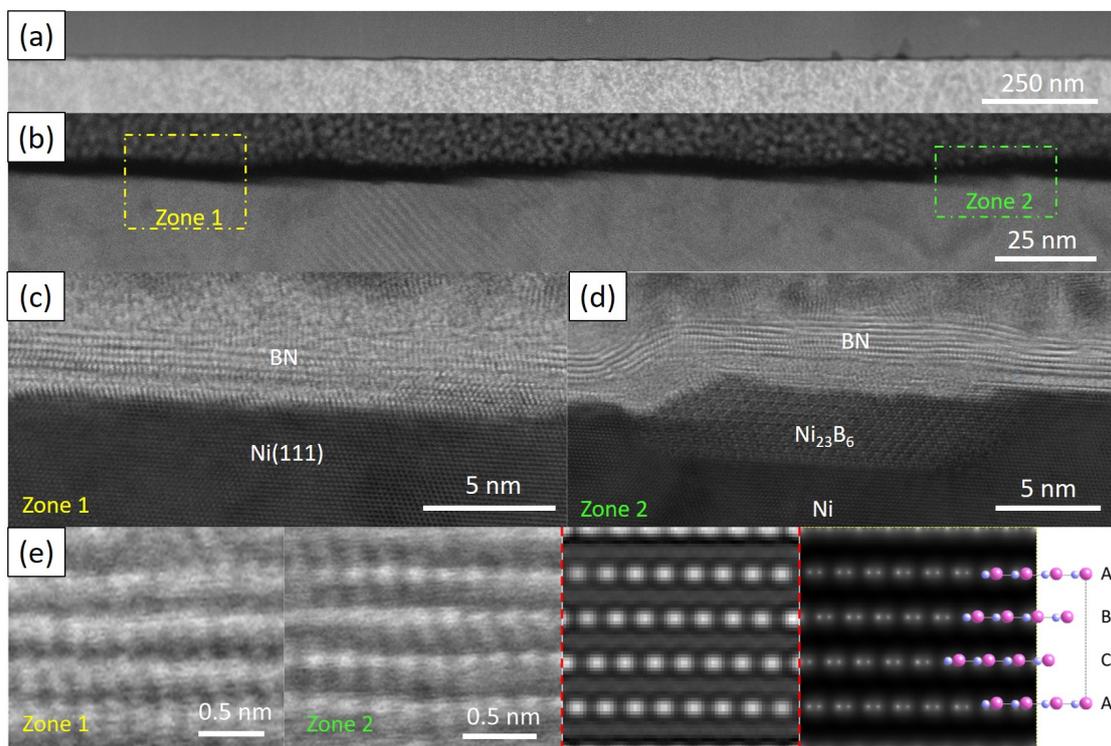


Figure II.7 – Images STEM de la coupe transverse en champ large dans le grain de nickel (111). (a) et (b) Image STEM en champ sombre de la coupe transverse à faible et plus fort grandissement. (c) Image STEM du film de BN en champ clair dans la zone 1. (d) Image STEM en champ clair dans la zone 2, au niveau d'une marche de nickel. (e) De gauche à droite : images STEM en champ clair du film de BN dans les deux zones 1 et 2, simulation d'image STEM (Prismatic), simulation de l'image des potentiels atomiques, structure cristallographique (Crystal Maker) utilisée pour les simulations. Tension d'acquisition 300 kV.

BN sur Ni(110) : Sur l'image STEM en champ sombre de la coupe transverse (Figure II.8a), nous retrouvons les nombreuses marches dans le substrat de nickel observées en MEB. Le film de BN, en contraste sombre, est continu et régulier sur toute la longueur de la coupe transverse. Une image à plus fort grandissement du film de BN est présentée en Figure II.8b. Les couches de BN sont empilées régulièrement, avec une distance intercouche de 0.33 nm, caractéristique du BN hybridé sp^2 . Le film est d'épaisseur variable, entre 1.8 et 3.3 nm (6 et 10 couches). Une couche amorphe, d'une épaisseur de 2.5 nm environ est visible au-dessus des couches bien cristallisées.

Nous n'avons pas pu déterminer s'il s'agissait de BN amorphe. Au niveau de certaines marches, des plis ont été observés sur la coupe transverse, comme illustré sur la Figure II.8c. Ce pli correspond aux plis observés sur les images MEB sur les grains (110). Enfin, toujours au niveau des marches, nous avons également observé des discontinuités dans le film de BN, comme illustré en Figure II.8d.

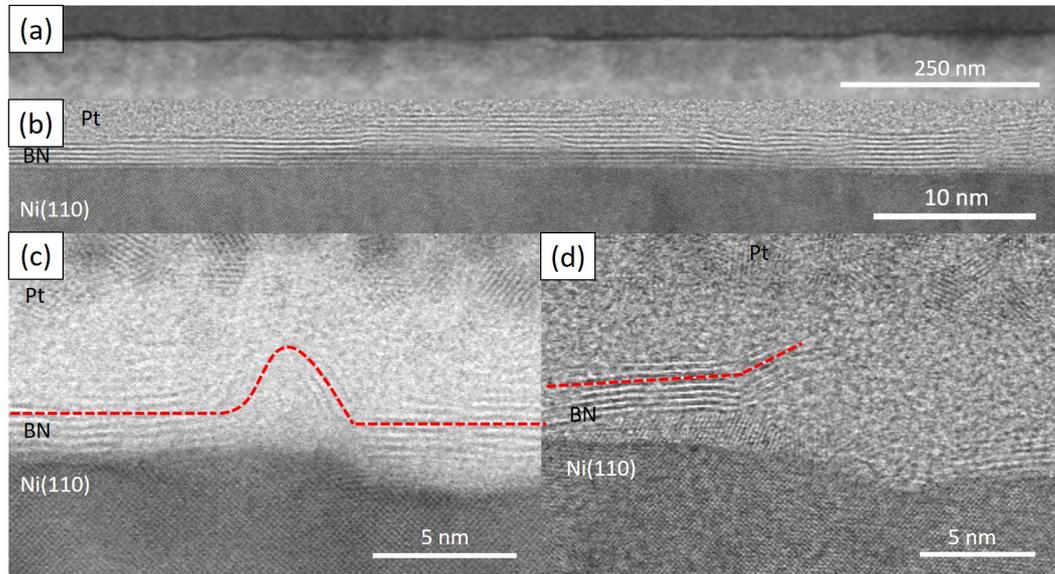


Figure II.8 – Images STEM de la coupe transverse en champ large dans le grain de nickel (110). (a) Image en champ sombre de la coupe transverse. (b) Image en champ clair du film de BN. (c) Image en champ clair d'un pli dans le film de BN. Le trait rouge suit une couche pour plus de facilité de lecture. (d) Image en champ clair d'un décollement au niveau d'une marche. Le trait rouge suit une couche pour plus de facilité de lecture. Tension d'acquisition 300 kV.

II.2.3 Morphologie et cristallinité à l'échelle nanométrique

Le film de BN est ensuite transféré sur une grille TEM pour analyser sa morphologie à l'échelle nanométrique et sa cristallinité. Le protocole de transfert par voie liquide est celui décrit dans la partie expérimentale au Chapitre I. Une image à faible grandissement est présentée en Figure II.9a. Sur cette image, des plis dus au transfert sont visibles, ainsi que l'empreinte des joints de grains du nickel (indiquée par les flèches bleues). Sur une image à plus fort grandissement, présentée en Figure II.9b, le film de BN peut être observé suspendu au-dessus d'un trou de la grille de MET. Le trait au centre correspond à l'empreinte d'un joint de grain de nickel. De part et d'autre, des contrastes peuvent être observés, correspondant à des structures en dômes. La diffraction d'électrons pour une aire de $0.3 \mu\text{m}^2$, indiquée par le cercle en Figure II.9b est présentée en Figure II.9c. Sur cette diffraction, les réflexions sont situées sur des cercles de rayon 4.5 et 7.8 nm^{-1} . Dans l'espace réel, cela correspond à des distances de 2.22 et 1.28 nm respectivement, qui correspondent aux distances de 2.16 et 1.25 nm du réseau dans le plan du BN hybridé sp^2 (cf Chapitre I). La présence de plusieurs réflexions sur ces cercles est caractéristique d'un BN polycristallin sur l'aire étudiée. Pour mesurer la taille de domaines en rotation, nous avons réalisé des images en champ sombre du film de BN. Une image typique utilisant une tâche de diffraction du second cercle indiquée sur la diffraction en Figure II.9c est présentée en Figure II.9d. Sur cette image, plusieurs domaines disjoints d'une centaine de nanomètres

sont observés. Ces domaines correspondent aux dômes observés en Figure II.9b. Comme nous l'avons vu au paragraphe II.2.2, le nombre de grains de Ni(111) est très faible et la probabilité d'observer sur grille de MET du BN ayant cru sur cette orientation est donc elle aussi faible. La morphologie en dômes discontinus polycristallins observée correspond au BN ayant cru sur les orientations (001), (110) et vicinales. Ceci est cohérent avec nos observations sur les lames minces, et ce qui avait été observé dans [381].

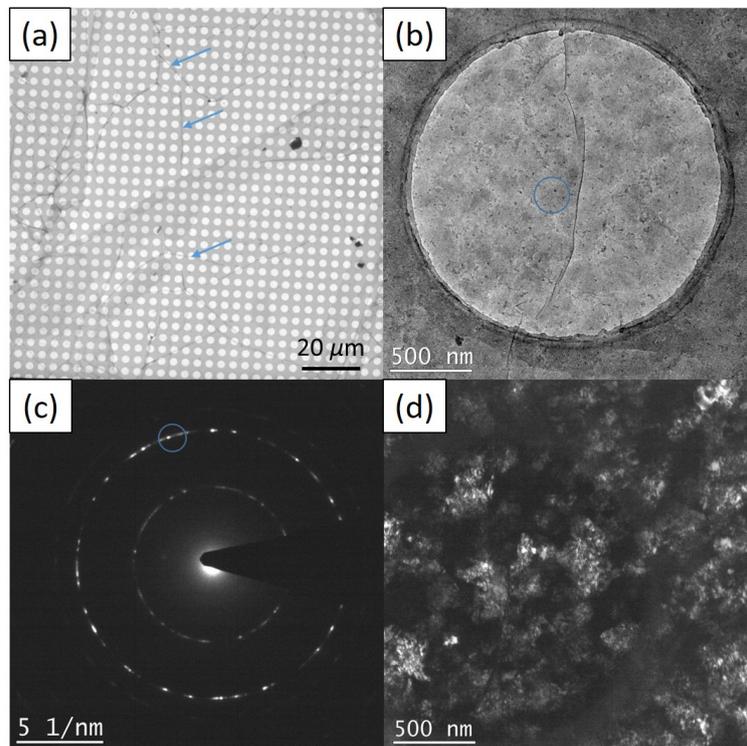


Figure II.9 – (a) Image MET en champ clair du film de BN transféré sur grille TEM. Les flèches indiquent la présence de joints de grains. (b) Image MET en champ clair du film de BN suspendu dans un trou de la grille. (c) Diffraction des électrons en aire sélectionnée du film de BN. L'aire sélectionnée est indiquée par un cercle bleu en (b). (d) Image MET en champ sombre du film de BN, au même endroit que l'image (b). La tâche de diffraction sélectionnée pour le champ sombre est entourée par un cercle sur la diffraction en (c). Tension d'accélération 200 kV.

II.2.4 Topologie et propriétés vibrationnelles après transfert sur SiO₂/Si

Le film de BN a également été transféré sur SiO₂/Si pour une analyse plus statistique en microscopie optique, AFM et Raman. Une image en microscopie optique à faible grandissement du film transféré est présentée en Figure II.10a. Les contours du film sont repérés par des pointillés blancs. L'aire du film transférée est centimétrique. Sur l'image zoomée en Figure II.10b est visible l'empreinte des joints de grains du nickel dans le film de BN. Les particules iridescentes sont des résidus de polymère PMMA dus au transfert. Les îlots de Ni₂₃B₆ observés sur nickel n'ont pas été gravés par la solution de FeCl₃ et sont donc encore visibles après transfert.

Nous avons mesuré en AFM les épaisseurs des dômes de BN, majoritaires à la surface du nickel polycristallin. Une image typique de 400 μm² est présentée en Figure II.10c. Les dômes sont bien discontinus, avec une hauteur moyenne d'environ 8 nm. La rugosité sur est de 5.8 nm

sur cette zone. La rugosité sur quatre autres images varie entre 5.4 et 8.9 nm, avec une moyenne à 6.5 nm.

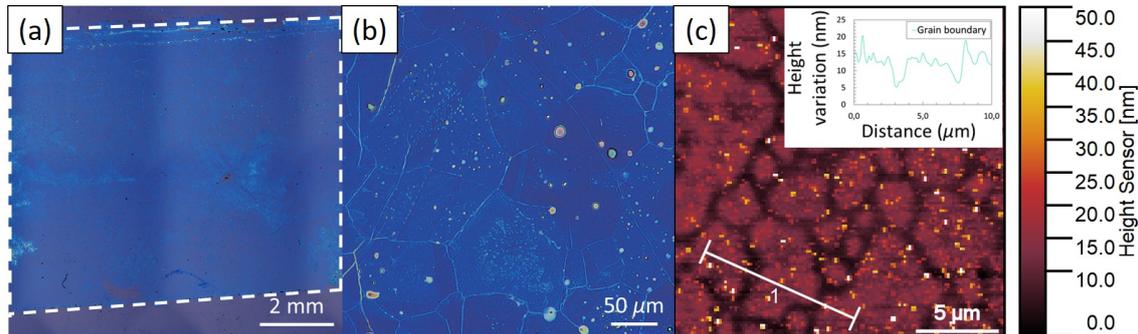


Figure II.10 – (a) et (b) Images en microscopie optique du film de BN transféré sur SiO_2/Si à différents grossissements. (c) Image AFM typique de $400 \mu\text{m}^2$ du film après transfert à l'intérieur d'un grain.

Le film de BN est analysé par spectroscopie Raman après transfert, pour sonder sa structure et sa qualité. Un spectre typique est présenté Figure II.11a. Trois pics sont visibles, à 800, 980 et 1368 cm^{-1} . Le premier pic se situe dans la zone du pic A_1 du BN. Toutefois, une superposition du spectre obtenu avec un spectre de référence du SiO_2 , présentée en Figure II.11b, montre que le pic observé est attribuable au substrat de SiO_2/Si et non au BN. Le deuxième pic est un pic du SiO_2 , associé aux vibrations des liaisons Si-O-H [449]. Le troisième, dont un zoom est présenté en Figure II.11c correspond au pic E_{2g} des vibrations dans le plan du BN hybridé sp^2 .

Le film de BN ayant été transféré à l'échelle centimétrique, nous avons pu réaliser plusieurs cartographies Raman pour avoir une analyse statistique. Les histogrammes de distribution des valeurs de largeur à mi-hauteur et d'aire relative du pic E_{2g} sur 5 cartographies et 720 spectres sont présentés en Figures II.11d et II.11e. La moyenne de la position du pic est à 1368.2 ± 0.7 , sa largeur à mi-hauteur à 27 ± 4 et son intensité à 2.9 ± 0.9 . Il faut toutefois noter que ces valeurs ne suivent pas une distribution gaussienne, mais que la distribution présente plusieurs maxima, particulièrement sur l'aire. Cela atteste de l'inhomogénéité du BN, tant en terme de largeur à mi-hauteur, donc de qualité, que d'aire relative, donc d'épaisseur. A titre d'illustration de ces inhomogénéités, nous avons tracé les cartographies de largeur à mi-hauteur et d'aire relative par rapport à celle du pic du SiO_2 à 980 cm^{-1} au niveau de la jonction entre deux grains (image en microscopie optique en Figure II.11f). Sur ces deux cartographies présentées en Figures II.11g et II.11h, la séparation entre les deux grains est nettement visible. Le pic Raman sur le grain supérieur a une largeur à mi-hauteur et une intensité plus faibles que sur le grain inférieur (autour de 25 cm^{-1} contre 28 cm^{-1} , et autour de 1.5 % contre 2.8 %).

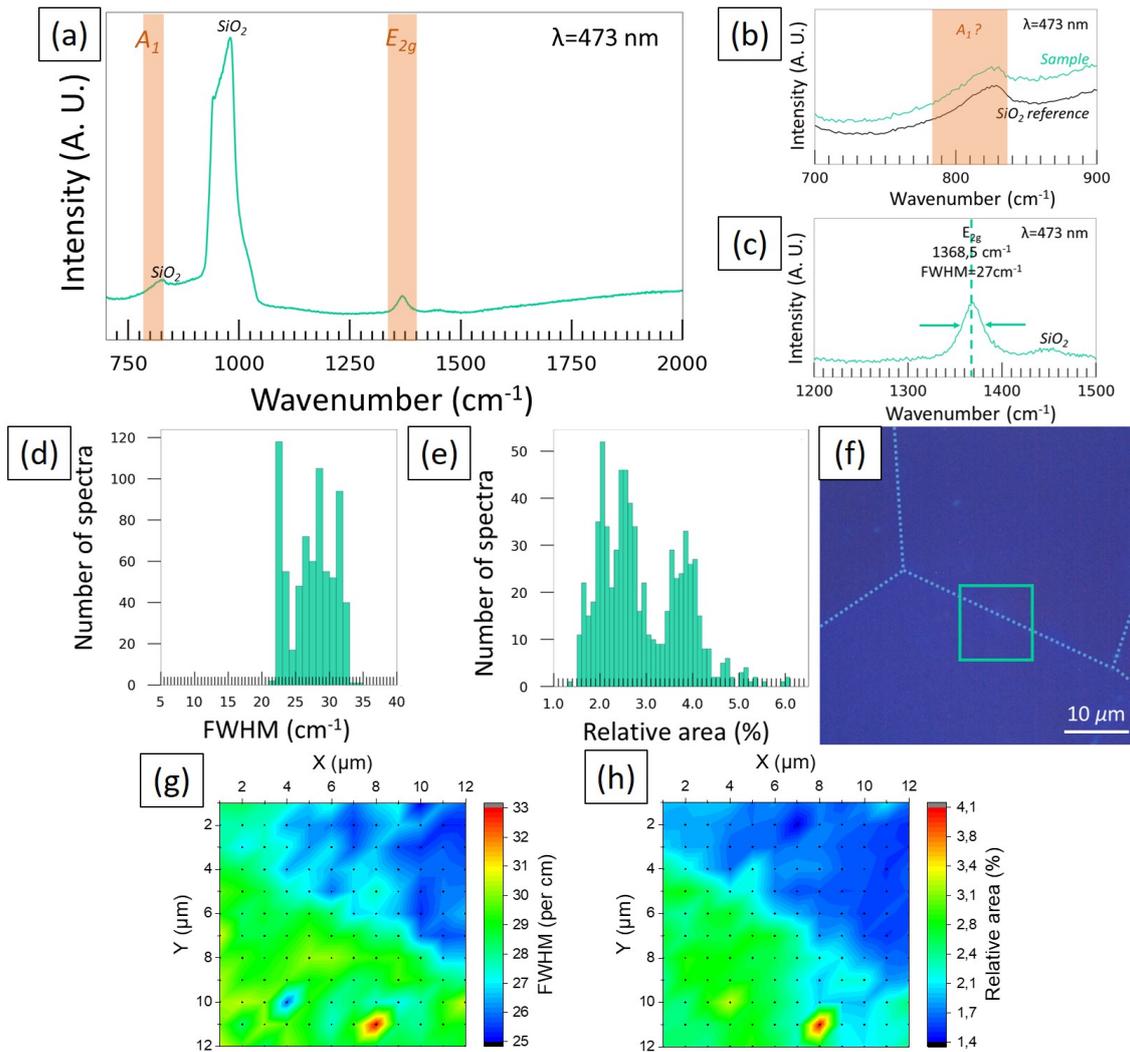


Figure II.11 – (a) Spectre Raman typique du BN après transfert, avec les zones des pics A_1 et E_{2g} du BN surlignées en orange. (b) Zoom du spectre Raman en (a) sur la zone du pic A_1 . En noir est indiqué le spectre Raman obtenu sur SiO_2 non recouvert de BN pour référence. (c) Zoom du spectre Raman en (a) sur la zone du pic E_{2g} , où sont indiquées la position du pic et sa largeur à mi-hauteur. La baseline a été soustraite et le signal filtré par un filtre FFT pour réduire le bruit. Histogramme de distribution sur 720 spectres de (d) la largeur à mi-hauteur et (e) l'aire relative du pic E_{2g} . (f) Image au microscope optique du film de BN transféré. Les joints de grains sont indiqués en pointillés et l'endroit où une cartographie Raman a été prise entourée. Cartographies de (g) la largeur à mi-hauteur et (h) l'aire relative du pic E_{2g} dans une zone de $12\ \mu\text{m}$ par $12\ \mu\text{m}$, prise dans la zone entourée en (f). Paramètres d'acquisition pour tous les spectres présentés et analysés : $473\ \text{nm}$, 30s , $14.5\ \text{mW}$, $2500\ \text{t/cm}$.

II.2.5 Comparaison avec le BN synthétisé sur la CVD ONERA

L'objectif de cette partie est de comparer les résultats obtenus dans le nouveau bâti Annealsys avec ceux obtenus dans le bâti CVD ONERA.

II.2.5.1 Cristallinité et empilement

Les images MET sur l'échantillon synthétisé sur la CVD Annealsys ont permis de mettre en évidence la présence de dômes polycristallins, comme pour les échantillons de la CVD ONERA. Ils sont toutefois moins marqués. En revanche, les zones planes identifiées comme une croissance sur grain (111) de domaines d'orientation unique, comme vu sur les échantillons de la CVD ONERA, n'ont pas été observées sur les zones transférées sur la grille MET.

Les images STEM des coupes transverses sur les différentes orientations de nickel ont en revanche permis de confirmer la bonne organisation et la conformité des couches de BN sur Ni(111). La séquence d'empilement ABC du BN a également été confirmée. Les autres coupes transverses confirment des différences de morphologies sur les autres orientations. Sur Ni(110), le film est continu, les couches sont empilées régulièrement, mais le film présente des différences d'épaisseurs, des plis et des décollements. Sur Ni(100), le film est discontinu et mal cristallisé. Enfin, une phase de Ni_{23}B_6 qui n'avait pas été observée sur l'échantillon synthétisé sur la CVD ONERA a été mise en évidence sur les orientations (111) au niveau des bords de marche et (100). On constate également la présence d'une zone amorphe à l'interface entre le grain de nickel et les premiers plans cristallisés de BN, sans que la nature chimique de cette couche ait pu être identifiée.

II.2.5.2 Epaisseur et rugosité

Pour pouvoir comparer l'épaisseur et la rugosité des échantillons synthétisés sur la CVD ONERA et sur le nouveau bâti Annealsys, nous avons réalisé des images AFM sur un échantillon de BN synthétisé sur la CVD ONERA dans des conditions proches des nôtres, et transféré sur SiO_2/Si . Nous avons mesuré une épaisseur du film transféré de 40 nm, et une rugosité autour de 18 nm sur deux grains. Il faut toutefois noter que l'orientation des grains de nickel sous-jacent impactant fortement l'épaisseur et la morphologie du film, ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif, et ne représentent pas tout le film de BN. On peut toutefois en conclure que le BN synthétisé sur la CVD Annealsys est plus fin (40 nm contre 6 nm en AFM), et moins rugueux (18 nm contre 6.5 nm) que celui synthétisé sur la CVD ONERA. Ces résultats sont corroborés par les analyses des coupes transverses. Cette différence d'épaisseur peut être attribuée à un temps d'exposition à la borazine réduit de 20 à 10 minutes pour les synthèses sur la CVD Annealsys, pour limiter l'encrassement de la chambre pour les synthèses sur la CVD Annealsys.

II.2.5.3 Spectroscopie Raman

Toujours à des fins de comparaison, nous avons réalisé une analyse statistique en Raman du pic E_{2g} du BN sur un échantillon de BN synthétisé sur la CVD ONERA et transféré sur SiO_2/Si . Les distributions de la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire relative du pic E_{2g}

pour l'échantillon de la CVD ONERA (orange) et l'échantillon de la CVD Annealsys (vert) sont présentées en Figures II.12a à II.12c respectivement. Pour la CVD ONERA, le pic E_{2g} du BN est présent sur tous les spectres, à $1366.7 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$. Sa largeur à mi-hauteur moyenne est de $31 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, et son aire moyenne relative par rapport au pic du SiO_2 est à $17 \pm 6 \%$. La position du pic E_{2g} est proche pour les deux échantillons, légèrement décalé vers les hauts nombres d'onde pour l'échantillon Annealsys, ce qui pourrait traduire l'obtention d'un BN plus fin [29, 74, 83–87]. Leur largeur à mi-hauteur est proche, un peu meilleure pour le BN synthétisé sur la CVD Annealsys, mais plus homogène pour celui obtenu sur la CVD ONERA. Le pic est beaucoup plus intense pour le BN obtenu avec la CVD ONERA, mais beaucoup moins homogène. Cela est sans doute lié à la différence d'épaisseur importante entre les deux échantillons.

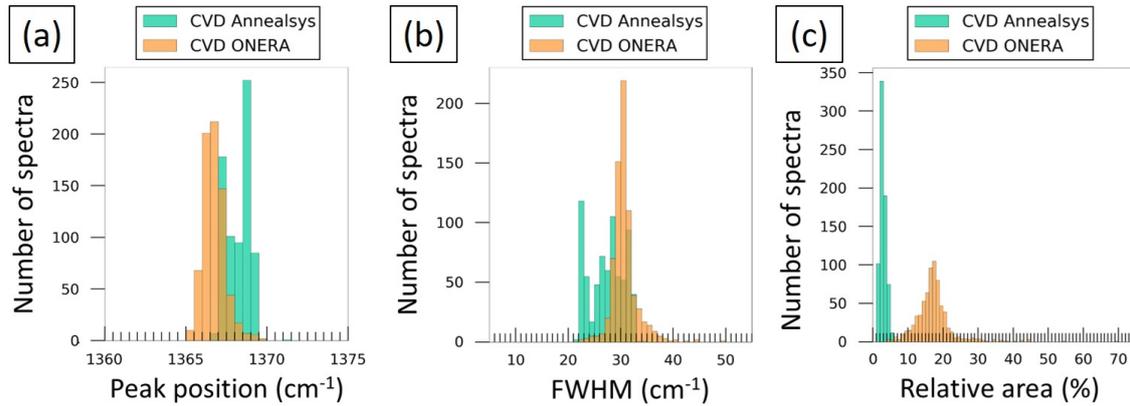


Figure II.12 – Histogramme de distribution sur 720 spectres comparant (a) la position, (b) la largeur à mi-hauteur et (c) l'aire relative du pic E_{2g} pour l'échantillon synthétisé dans la CVD ONERA (orange) et celui synthétisé dans la CVD Annealsys (vert). Paramètres d'acquisition pour tous les spectres présentés et analysés : 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm.

II.2.6 Conclusion

En conclusion, la croissance de BN sur du nickel polycristallin dans le nouveau bâti donne des films de BN polycristallins, dont la morphologie principale est des dômes de BN discontinus d'une centaine de nanomètres et polycristallins. La rugosité moyenne des films est d'environ 6.5 nm. L'impact de l'orientation cristallographique du nickel sous-jacent sur le BN a été montré en spectroscopie Raman, et sur les différents reliefs observés dans le film de BN (îlots et marbrure). Une analyse MET détaillée de coupes transverses du film de BN pour chaque orientation principale du nickel a été réalisée. Le BN obtenu sur les orientations (111) est un film continu avec peu de variations d'épaisseur. Sur (110), le BN est bien empilé mais présente des discontinuités d'épaisseur et des plis formés au refroidissement. Sur (100), le BN est mal cristallisé et discontinu. Par ailleurs, le BN est plus fin sur Ni(100) (1.2 nm), que sur Ni(111) (1.8 nm) et que sur Ni(110) (entre 1.8 et 3.3 nm pour la partie bien cristallisée, et 2.5 nm pour la couche amorphe au-dessus). Ces résultats sur le nouveau bâti confirment et approfondissent les résultats obtenus sur l'ancien bâti. Ils sont en parfait accord avec les taux de croissance observés par Chou *et al.* [380], mais en contradiction avec ceux observés par Lee *et al.* [373] et Cho *et al.* [378]. Par ailleurs, une phase de Ni_{23}B_6 a été observée sur les coupes des orientations (111) et (100), sur lequel le BN semble bien cristallisé et empilé, comme observé par Ma *et al.* [450]. L'orientation (111) des grains de nickel présentant les meilleurs résultats en terme de qualité du BN synthé-

tisé, l'objectif est donc désormais de réaliser la synthèse sur des substrats monocristallins pour s'affranchir de l'impact de l'orientation du nickel sur le BN. Nous présentons ce travail dans la suite de ce chapitre.

II.3 Évolution vers les substrats de nickel monocristallins

Les études sur le nouveau bâti de croissance ont permis de retrouver des résultats proches de ceux obtenus sur l'ancien. Elles confirment que la morphologie du film de nickel dépend fortement de l'orientation cristallographique du nickel sous-jacent. Nous avons donc décidé d'utiliser des substrats de nickel monocristallin pour la suite de l'étude. Nous avons choisi l'orientation (111) qui permet d'avoir des films continus, monocristallins et plans. Il y a deux sources possibles de substrats monocristallins : les monocristaux ou les couches minces de nickel épitaxiées sur un autre substrat monocristallin, aussi appelé pseudosubstrat. La deuxième solution est utilisée majoritairement par la communauté MBE. L'avantage est de pouvoir produire des substrats de la taille du wafer, avec une épaisseur contrôlée de nickel. Les couches métalliques peuvent même être synthétisées ou épitaxiées in-situ [307,370,451], ce qui permet de limiter les contaminations et de contrôler précisément l'état de surface du substrat. C'est cette solution que nous avons donc choisie pour la synthèse de BN pendant la thèse.

Dans la littérature, les deux substrats principaux sur lesquels le nickel est couramment épitaxié sont l'oxyde de magnésium (MgO) et l'alumine (Al_2O_3). La principale difficulté rencontrée lors de l'utilisation de ces substrats est le démouillage du film de nickel à haute température pendant la synthèse [216,452–454]. Les solutions pour y remédier sont de réduire la température de synthèse du BN [216,452], d'augmenter l'épaisseur du film de métal [454], ou de prétraiter thermiquement le substrat [455]. Un autre écueil, rencontré principalement sur Al_2O_3 est la présence de variants d'orientation du nickel (111) [204,456], qui limitent la taille de domaine du BN synthétisé. En effet, les couches monocristallines peuvent présenter un seul domaine, ou des domaines dans lesquels les mailles de nickel sont inversées, comme décrit dans le schéma en Figure II.13a. Ces domaines ne sont pas visibles en EBSD (Figures II.13b et II.13c), mais uniquement sur la figure de pôle, comme visible sur les Figures II.13d et II.13e.

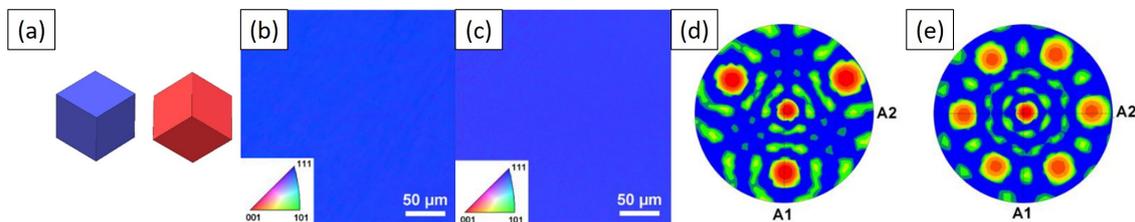


Figure II.13 – (a) Schéma de deux orientations possibles de la maille élémentaire de nickel dans des couches avec des variants. Cartographie EBSD d'un substrat (b) sans et (c) avec variants. Figure de pôle en axe 111 d'un substrat (d) sans et (e) avec variants.

II.3.1 Description des substrats Ni(111)/YSZ/Si(111)

II.3.1.1 Composition et cristallinité

Les pseudosubstrats que nous avons utilisés nous ont été fournis par l'équipe de M. Schreck de l'université d'Augsburg [455]. Ils sont constitués d'une couche mince de nickel, déposée par évaporation e-beam, sur un substrat de silicium (111). Une couche d'yttrium-zircone (YSZ, ZrO_2 avec 5.5 mol% de $YO_{1.5}$) est déposée par ablation laser pulsée (PLD) entre le substrat de silicium et la couche de nickel pour éviter la formation de siliciures de nickel, qui peut intervenir à basse température (< 200 °C) [457–459]. Une image MEB grand champ, prise avec le détecteur d'électrons secondaires à 5kV, est présentée en Figure II.14a, qui montre la taille centimétrique des pseudosubstrats utilisés et leur homogénéité à cette échelle. Une coupe transverse d'un substrat à l'état initial a été réalisée pour confirmer les épaisseurs des différentes couches. Une image en STEM-HAADF est présentée en Figure II.14b. Les deux couches d'YSZ et de nickel sont visibles sur le substrat de silicium. Elles mesurent 120 et 800 nm respectivement. Entre l'YSZ et le silicium, une couche de SiO_2 amorphe d'environ 5 nm est visible sur les images STEM champ clair haute résolution, dont un exemple est présenté en Figure II.14c. Elle se forme lors du dépôt d'YSZ sur le silicium [460]. L'interface Ni-YSZ est nette et sans couche intermédiaire (Figure II.14d).

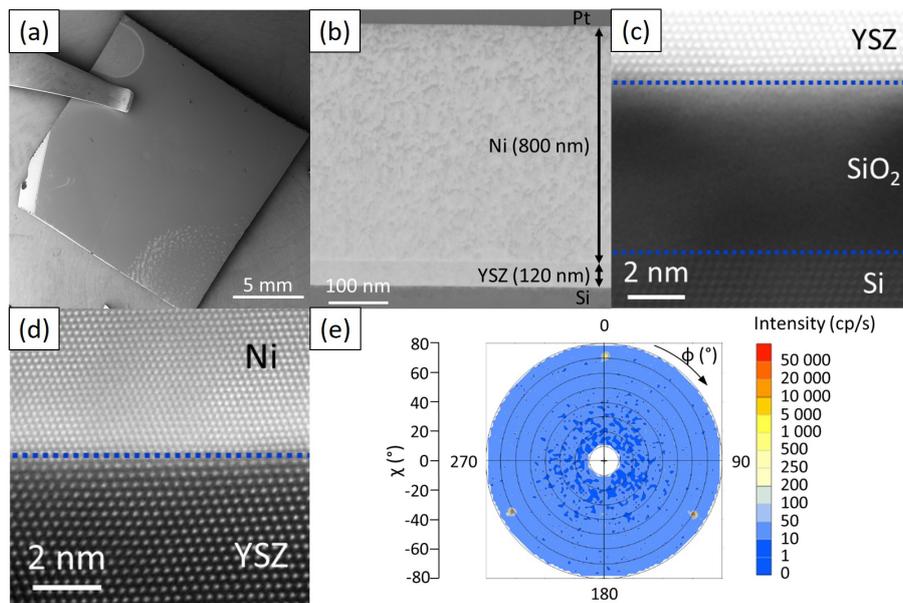


Figure II.14 – (a) Image MEB grand angle du pseudosubstrats - 5 kV, détecteur SE. (b) Image en STEM d'une coupe transverse des substrats de nickel montrant l'empilement et l'épaisseur des différentes couches - 300 kV, détecteur HAADF. (c) Image STEM haute résolution de l'interface Si-YSZ - 300 kV, détecteur bright field. (d) Image STEM haute résolution de l'interface YSZ-Ni - 300 kV, détecteur bright field. (e) Figure de pôles $\chi - \phi$ mesurée correspondant aux réflexions (111) du nickel pour $\chi \in [10^\circ; 80^\circ]$ montrant la monocristallinité du film à l'échelle de plusieurs millimètres.

Afin de vérifier l'orientation des films de nickel sur 1 mm^2 , les substrats à l'état initial ont été caractérisés en diffraction des rayons X (DRX, M. Fèvre, LEM). La figure de pôle $\chi - \phi$ associée aux réflexions (111) du nickel, présentée en Figure II.14e, montre trois pôles à $\chi = 70^\circ$ et $\phi = [0^\circ, 120^\circ, 240^\circ]$. Ces taches correspondent aux plans (22-2), (2-22) et (-222) du nickel.

La présence de trois pôles seulement traduit la monocristallinité du substrat à l'échelle du millimètre, et l'absence de variants ou de domaines d'orientations différentes.

II.3.1.2 Etat de surface

Nous avons ensuite caractérisé l'état de surface des substrats à différentes échelles par différentes techniques. En microscopie optique tout d'abord, comme visible en Figure II.15a, nous observons un film homogène à l'échelle millimétrique, avec des défauts ponctuels dans le film de nickel d'une taille moyenne de $9.5 \mu\text{m}$ et d'une densité de $2.43 /\text{mm}^2$. Ces tâches peuvent être des défauts ponctuels dus à la fabrication du film, ou des poussières. Des images MEB, prises à 5 kV, d'une zone avec les détecteurs SE et BSE sont présentées en Figures II.15b et II.15c. Ces images montrent que le substrat est homogène à l'échelle micrométrique. Des images ont été également prises en AFM, pour déterminer la rugosité du substrat à l'état initial. Celle-ci est calculée sur trois images de $400 \mu\text{m}^2$, prises sur trois substrats bruts. Une image typique d'AFM est présentée en Figure II.15d. En moyenne, la rugosité calculée par la méthode de la moyenne quadratique (R_q) est de $1.06 \pm 0.08 \text{ nm}$. Sur cette image, des trous dans le film de nickel sont également observés, d'une taille moyenne de 180 nm et d'une densité de $0.2 /\mu\text{m}^2$. Une image zoomée d'un trou est présentée en Figure II.15e. Ces trous ont été observés par STM par l'équipe nous fournissant les substrats [455]. Leur présence peut être rédhibitoire pour la croissance de BN car ils peuvent s'étendre jusqu'à générer du démouillage micrométrique aux températures de synthèse du BN de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [461]. Il est donc nécessaire de pré-traiter le substrat pour reconstruire la surface et reboucher ces trous.

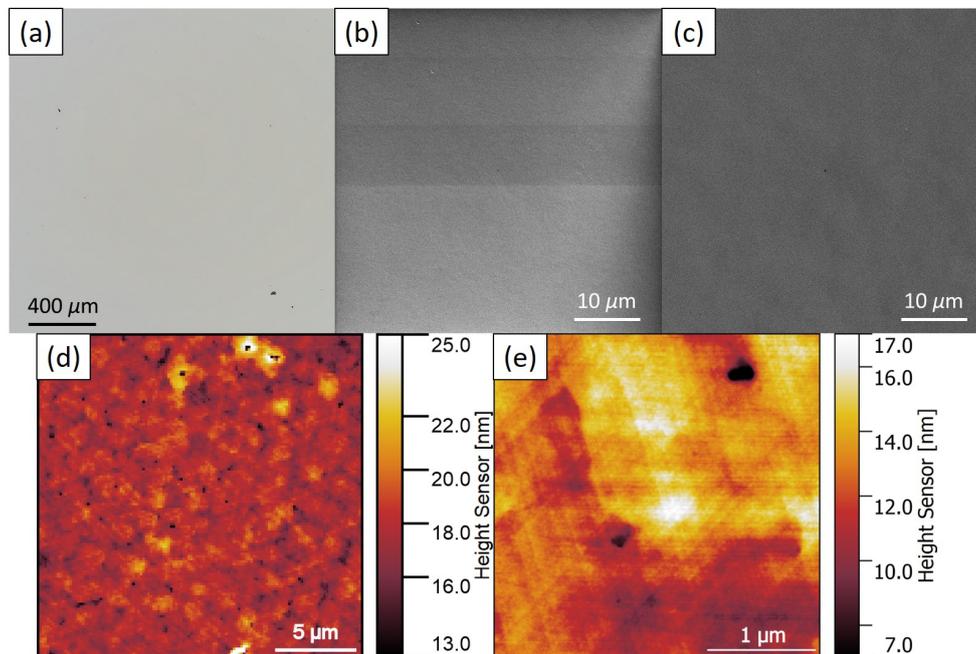


Figure II.15 – (a) Image au microscope optique du substrat à l'état initial. (b) et Figure II.15c Images MEB du substrat à l'état initial avec le détecteur SE et BSE respectivement - Tension d'acquisition 5 kV. (d) Image AFM du substrat à l'état initial. (e) Image AFM d'un trou dans le nickel.

Nous avons fait réaliser au laboratoire FILAB (www.filab.fr) une analyse de spectrométrie photoélectronique X (XPS) de la surface des substrats à l'état initial afin d'avoir leur composition

chimique. Le spectre XPS du substrat de nickel présente trois pics caractéristiques : le C1s à 253-288 eV, le O1s à 529-532 eV et le Ni 2p_{3/2} à 852-862 eV. La déconvolution du spectre est présentée en Annexe 3, Figure 3.1. En croisant les informations obtenues sur la composition élémentaire de la surface (% atomique), l'environnement chimique et en éliminant les signaux caractéristiques de la pollution atmosphérique, la composition de l'extrême surface a été déduite. Elle est composée de 62.1 % de Ni(OH)₂, 20.6 % de NiO, 9.8 % de Ni et 7.5% de Ni₃C. Le carbure de nickel Ni₃C est une phase métastable et se décompose par chauffage à faible température (300-400 °C) [462,463]. La présence d'oxyde natif en surface de nos substrats de nickel est rédhibitoire pour la synthèse de BN par CVD : en effet, elle empêche la diffusion du bore dans le nickel, ce qui, comme discuté au Chapitre B, peut limiter la croissance de multicouches de BN [289]. Un prétraitement est donc nécessaire pour nettoyer la surface des carbures et des oxydes présents. Nous présentons dans la suite de ce chapitre les différents prétraitements que nous avons testés, les problèmes rencontrés et la solution retenue.

II.3.2 Recuit simple sous hydrogène

La première voie que nous avons testée est un recuit sous hydrogène à 1000 °C avant exposition à la borazine. Il permet de supprimer par réduction la couche d'oxyde de nickel à partir de 300 °C, et de décomposer les carbures [463,464]. Ce type de pré-traitement est couramment présenté dans la littérature pour des couches minces de nickel (entre 500 et 1600 nm) sur MgO, SiO₂ ou Al₂O₃ [204,287,382,465].

Le cycle thermique des conditions de synthèse est représenté en Figure II.16. Nos substrats sont mis sous vide à 0.5 mbar, puis chauffés à 120 °C/min jusqu'à 400 °C. 25 sccm d'hydrogène sont introduits dans la chambre, avec une pression régulée à 2 mbar. La température est augmentée à 300 °C/min jusqu'à 1000 °C, et le substrat est recuit 10 min à 1000 °C sous hydrogène. Le substrat est alors exposé à 2 sccm de borazine, toujours à 1000 °C sous 25 sccm d'hydrogène pendant 10 minutes. Enfin, la chambre est refroidie à 15 °C/min jusqu'à 400 °C sous hydrogène, puis sous vide à 0.5 mbar jusqu'à la température ambiante.

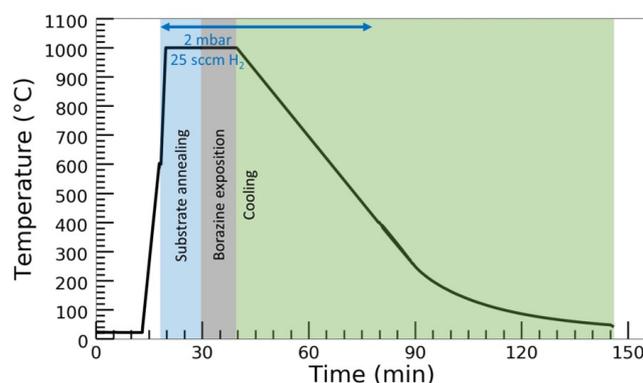


Figure II.16 — Recuit sous hydrogène et de la synthèse, avec les différentes parties de la synthèse mises en évidence.

Après synthèse, la surface des échantillons est d'abord analysée en imagerie optique, MEB et AFM. Le but est de vérifier l'intégrité et l'homogénéité du film de nickel. Une image optique

grand champ de l'échantillon après synthèse est présenté en Figure II.17a. Un contraste optique est observé entre les bords et le centre de l'échantillon, représentant 60 % et 40 % de la surface. L'analyse MEB sur les bords (détecteur SE, 5 kV) présentée en Figure II.17b montre des particules au contraste clair, de taille moyenne $0.17 \pm 0.05 \mu\text{m}$ et de densité importante ($30 / \mu\text{m}^2$). Une analyse détaillée de la composition de ces particules est présentée en Annexe 4. Elles sont composées principalement de silicium et d'oxygène, et l'interface Si/YSZ est perturbée sous les particules. On peut donc supposer que ces particules proviennent du silicium sur le côté de l'échantillon, et plus particulièrement de la couche de SiO_2 , qui n'est pas stable à nos températures de synthèse [466–468].

Une image MEB enregistrée au centre de l'échantillon (détecteur SE, 5 kV) est présentée en Figure II.17c. Nous observons également des particules plus petites ($0.05 \pm 0.02 \mu\text{m}$) et de densité beaucoup moins importante ($4.75 / \mu\text{m}^2$). Une analyse AFM a été réalisée au centre de l'échantillon pour mesurer sa rugosité et sa topologie. Une image AFM typique est présentée en Figure II.17d. Sur 3 images de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, la rugosité de l'échantillon est de 2.5 nm. Plusieurs défauts sont observés : des particules, de taille moyenne $0.05 \pm 0.02 \mu\text{m}$ et de densité $20 / \mu\text{m}^2$, des trous de taille moyenne $0.04 \pm 0.01 \mu\text{m}$ et de densité $13 / \mu\text{m}^2$, et des variations de hauteur ressemblant à des terrasses d'une hauteur de 6 nm. Ces défauts peuvent être liés à la stabilité de la couche de nickel, ou à la synthèse de BN sur cette couche.

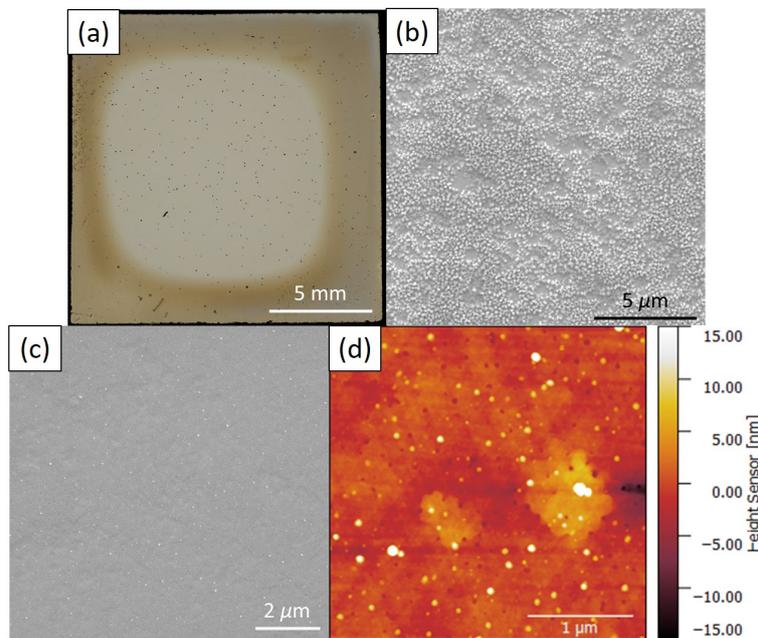


Figure II.17 – (a) Image en champ large de l'échantillon après synthèse. (b) Image MEB des bords de l'échantillon - Paramètres d'acquisition 5 kV, détecteur SE. (c) Image MEB du centre de l'échantillon - Paramètres d'acquisition 5 kV, détecteur SE. (d) Image AFM typique du centre de l'échantillon de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

La totalité de l'échantillon présente des défauts microscopiques d'une taille moyenne de $30 \pm 6 \mu\text{m}$ et d'une densité importante de $12 \pm 2 / \text{mm}^2$ (Figure II.18a). Nous proposons d'analyser plus en détail ces défauts microscopiques qui sont rédhibitoires pour l'obtention de films de BN centimétriques. L'image MEB (détecteur SE, 2 kV) présentée en Figure II.18b montre une

discontinuité dans le substrat de nickel, avec une zone lisse et homogène, et une zone rugueuse. Une coupe transverse est réalisée sur cette dernière, pour analyser sa structure et sa composition. L'image MEB en vue transverse (SE, 2 kV) en Figure II.18c montre, sous la surface défectueuse, une inclusion micrométrique dans le substrat de silicium. Les cartographies EDX (Figures II.18d et II.18e) révèlent la présence de nickel et du silicium dans cette inclusion. La formation de siliciures de nickel survient lors de la diffusion de nickel dans le silicium [458, 459], qui est normalement empêchée dans notre configuration par la présence de la couche d'YSZ. Ceci implique qu'une rupture dans la couche d'YSZ a eu lieu pendant le recuit à 1000 °C sous hydrogène. Nous détaillons dans le paragraphe suivant les différentes hypothèses extraites de la littérature pour expliquer le phénomène observé. Il est très probable que ces zones soient des zones d'alliage de nickel et silicium dues à des ruptures ponctuelles dans la couche barrière d'YSZ.

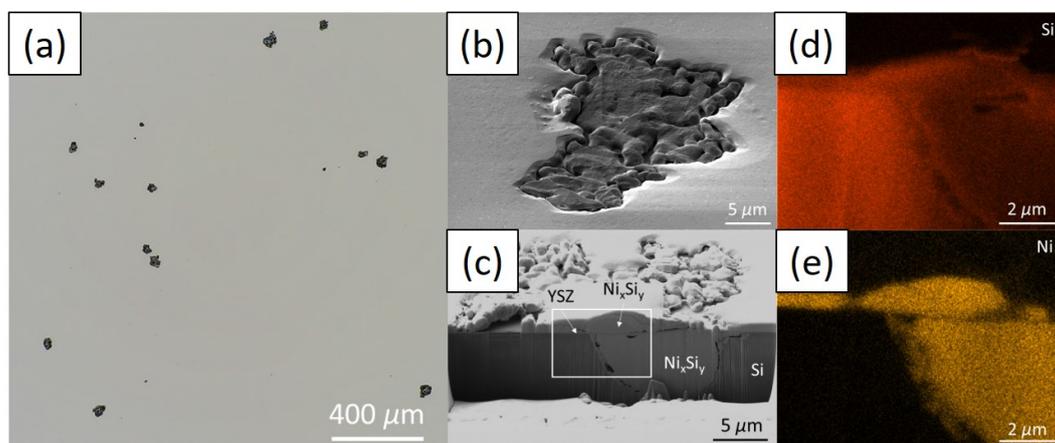


Figure II.18 – (a) Image de l'échantillon après synthèse montrant les trous dans le substrat. (b) Image MEB d'un défaut sur le substrat - Paramètres d'acquisition 2 kV, détecteur SE. (c) Image MEB de la coupe transverse d'un défaut dans le substrat - Paramètres d'acquisition 2 kV, détecteur SE. (d) et (e) Cartographie EDX de la coupe transverse d'un défaut des éléments silicium et nickel respectivement.

II.3.3 Origine des défauts siliciurés et alternatives au simple recuit sous H₂

Contraintes thermiques La première hypothèse pour l'apparition de fissures traversantes dans la couche d'yttrium zirconate est la présence de trop fortes contraintes thermiques. En effet, quand la zirconate est utilisée en revêtement de métaux, des cycles thermiques entraînent une augmentation de la contrainte dans la couche à cause des différences de coefficient d'expansion thermique entre la zirconate et le métal, et ainsi une nucléation et propagation de fissure dans la couche d'yttrium zirconate [469–471].

Changement de phase Une autre origine possible des fissures est la déstabilisation de la couche d'YSZ par changement de phase. La zirconate (ZrO₂) peut subir après chauffage au-dessus de 1000 °C une transition de phase entre les phases tétragonale et monoclinique lors du refroidissement. Cette transition entraîne une importante dilatation volumique anisotropique d'environ 5% [472, 473]. Cela induit une forte contrainte de cisaillement dans la zirconate, et sa fissuration [473]. L'ajout d'au moins 8 wt% Y₂O₃ (4.5 mol% d'Y₂O₃ soit 8.612 mol% d'YO_{1.5}) a pour but de stabiliser la phase tétragonale à température ambiante et jusqu'à 1000 °C et de limiter

fortement cette transition de phase [473–476]. Osario *et al.* confirment qu’après cinquante heures de recuit à 1100 °C sous vide, il n’y a pas apparition de phase monoclinique pour de la ZrO_2 stabilisé à 8 w% de Y_2O_3 [476]. Le comportement de l’YSZ en film est légèrement différent de celui en massif [477], et une stabilisation avec 3 mol% d’ Y_2O_3 suffit à obtenir un film stabilisé dans la phase tétragonale. Notre phase est stabilisée à 5.5 mol% d’ $YO_{1.5}$ (soit 2.56 mol% d’ Y_2O_3), il est donc fort probable que notre zircone ne soit pas entièrement stabilisée.

De plus pendant un recuit, l’yttrium peut diffuser vers la surface de l’YSZ [478,479], ou s’allier avec le silicium pour former des siliciures [478]. L’appauvrissement de la couche d’YSZ en Y peut alors entraîner au refroidissement une transition de phase tétragonale vers monoclinique, donc l’augmentation de la contrainte dans la couche et la fissuration de celle-ci.

Un autre facteur de déstabilisation de la couche d’YSZ est la dissolution de nickel dans celle-ci. En effet, le nickel est soluble dans l’YSZ (plus ou moins selon la composition de celle-ci), et y diffuse très rapidement [480, 481]. En présence d’une atmosphère réductrice, il précipite au sein de la zircone, entraînant un fort champ de contrainte et un changement drastique de la microstructure [480, 482]. Cela peut induire des fissures, ou faciliter la diffusion des cations dans la couche et donc sa déstabilisation, comme vu au paragraphe précédent.

Fragilisation de YSZ par l’hydrogène L’hydrogène peut se dissoudre dans le nickel, notamment dans les dislocations, et atteindre la zircone, qu’il peut fragiliser [483]. Il se dissocie en surface de la zircone et diffuse, principalement grâce aux défauts, forme des cavités dans la zircone, se recombine en H_2 ce qui augmente la pression dans les cavités et crée des fissures.

Plusieurs alternatives sont envisageables pour résoudre ce problème de défauts siliciurés. La première est de changer la composition de l’YSZ en augmentant le pourcentage d’yttrium, à 8 w% de Y_2O_3 , pour supprimer le changement de phase de l’YSZ à 1000 °C et ainsi stabiliser le substrat. Une autre solution serait d’augmenter l’épaisseur d’YSZ, pour limiter les fissures traversantes. Ces deux solutions n’ont pu être réalisées au cours de cette thèse, l’université d’Augsburg ayant arrêté le développement des substrats de Ni(111)/YSZ/Si(111).

Le recuit simple sous hydrogène n’est donc pas adapté à notre substrat de Ni(111)/YSZ/Si(111). D’autres solutions sont proposées dans la littérature pour nettoyer, reconstruire et préparer les substrats en film mince de nickel avant la synthèse de BN. Nous pouvons citer par exemple le sputtering argon et/ou le recuit sous UHV [24, 216, 454, 484]. Cependant, nous nous sommes fixé comme objectif, avec Annealsys, de développer un pré-traitement in-situ dans le bâti de CVD, compatible avec nos conditions de vide primaire, en vue d’un procédé industrialisable. Nous n’avons donc pas retenu ces solutions et présentons dans la partie suivante le pré-traitement choisi.

II.4 Stabilisation du substrat de Ni(111)/YSZ/Si(111) en LP CVD

II.4.1 Traitement thermique double étape

Nous nous sommes inspirés du recuit double étape utilisé par l'université d'Augsburg pour le traitement de ces mêmes substrats avant la synthèse de graphène sous UHV [455]. Leur protocole est en deux étapes : pulvérisation d'argon (10 min, 1 keV, 8 μA) et recuit à 400 °C pour retirer les contaminations de surface, puis un second recuit à 900 °C sous UHV pour reconstruire la surface. Après ce traitement, les trous dans le nickel présents initialement sont comblés et la surface s'en trouve aplanie. La synthèse de graphène est ensuite opérée à 800 °C sous UHV. L'absence de défauts siliciurés avec ce protocole peut être reliée, d'après nos hypothèses, aux conditions utilisées plus favorables pour la stabilité de la couche d'YSZ à 5.5 mol %, d' $\text{YO}_{1.5}$, c'est à dire des températures inférieures à 1000 °C et l'absence de H_2 . Nous avons adapté ce protocole en deux étapes à nos conditions à basse pression de la façon suivante. Nous avons choisi d'effectuer un premier recuit d'une heure à 600 °C sous un vide de 0.5 mbar, avec une rampe de chauffage à 180 °C/min et de refroidissement à 40 °C/min, puis un deuxième recuit 'flash' à 1000 °C, toujours à 0.5 mbar, avec une rampe de chauffage à 300 °C/min jusqu'à 600 °C puis 42 °C/min jusqu'à 1000 °C et de refroidissement à 60 °C/min, avant le recuit sous hydrogène à 1000 °C et l'exposition à la borazine décrits précédemment. Le cycle complet est présenté en Figure II.19.

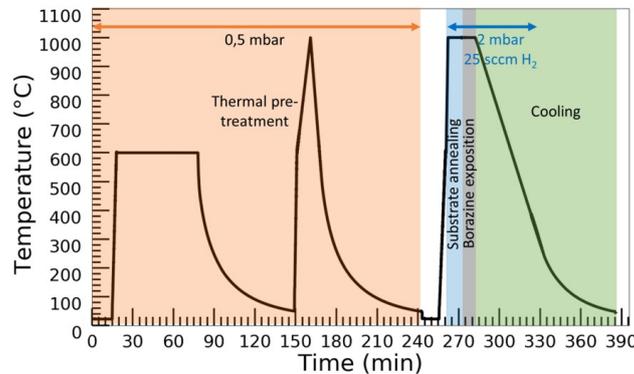


Figure II.19 – Cycle thermique du double recuit sous vide suivi du recuit sous hydrogène et de la synthèse, avec les différentes parties de la synthèse mises en évidence.

Après synthèse, la surface des échantillons est d'abord analysée en imagerie optique, MEB et AFM. Une image au microscope optique typique de la surface est présentée en Figure II.20a. La surface est homogène, et les défauts microscopiques ont presque disparu. Leur taille moyenne a été réduite à $12 \pm 3 \mu\text{m}$ et leur densité à $6 \pm 2 / \text{mm}^2$, soit une division par deux en taille et en densité. Une image MEB grand champ de l'échantillon après synthèse (SE, 5 kV), est reproduite en Figure II.20b. Un contraste entre le centre et le bord de l'échantillon est toujours observé, mais les bords, couverts de particules comme décrit précédemment, ne représentent plus que 25 % de la surface de l'échantillon. Les images MEB et AFM, Figures II.20c et II.20d, montrent une surface plane et homogène. Notamment, sur les images AFM, les trous et les terrasses ne sont plus observés, tandis que la densité de particules a drastiquement diminué à $0.6 / \mu\text{m}^2$, soit

une division par 28. La rugosité R_q mesurée sur des images de $9 \mu\text{m}^2$ est de 2 nm.

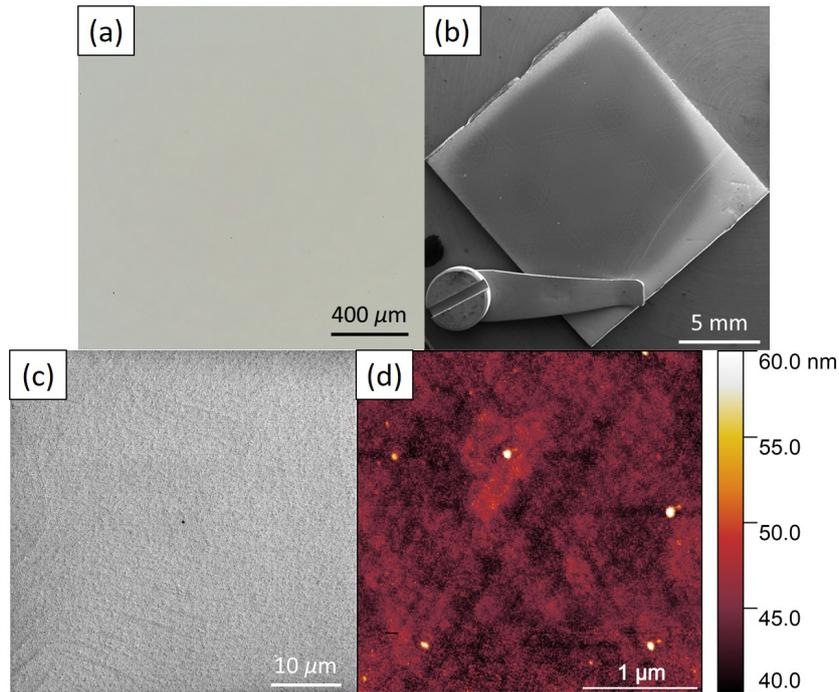


Figure II.20 – (a) Image au microscope optique de l'échantillon après synthèse. (b) Image MEB en champ large de l'échantillon après synthèse - SE, 5 kV. (c) Image MEB à plus fort grossissement du centre de l'échantillon - SE, 5 kV. (d) Image AFM typique du centre de l'échantillon de $9 \mu\text{m}^2$.

Le double recuit proposé permet donc bien de limiter fortement les défauts siliciurés, mais également la pollution des bords par les particules. Il permet aussi d'obtenir après synthèse une surface plane et homogène, propice à l'obtention de films de BN homogènes. En revanche, d'un point de vue industriel, le processus est long. Nous avons donc essayé de simplifier ce processus pour en limiter la durée.

II.4.2 Simplification

II.4.2.1 Recuit simple sous vide à 600°C

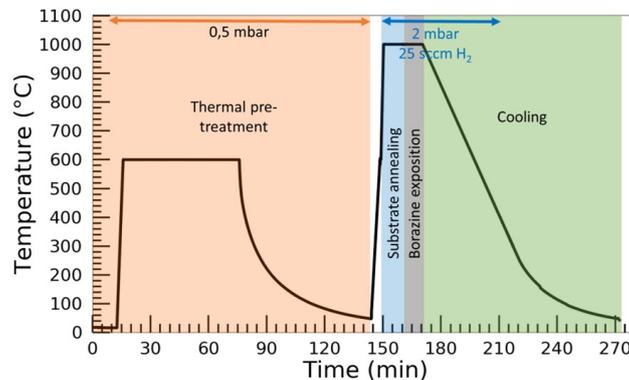


Figure II.21 – Cycle thermique d'un simple recuit sous vide suivi du recuit sous hydrogène et de la synthèse, avec les différentes parties de la synthèse mises en évidence.

Nous avons, dans un premier temps, essayé de supprimer la partie haute température, et de faire un recuit unique à 600 °C pendant une heure sous 0.5 mbar, avec une rampe de chauffage à 180 °C/min et de refroidissement à 40 °C/min. Ce type de recuit long sous vide à une température intermédiaire est par ailleurs utilisé sur des substrats de couches minces de nickel sur MgO [485] et Al₂O₃ [454]. Le cycle thermique de ce recuit est présenté en Figure II.21.

Une image au microscope après le recuit et la synthèse est présentée en Figure II.22a. Sur cette image, les défauts siliciurés sont visibles, avec une taille moyenne de 20+/-3 μm et une densité de 7 +/-3 /mm². Ils sont donc plus petits et moins denses que ceux obtenus avec uniquement le recuit sous hydrogène, mais plus grands et un peu plus denses que ceux obtenus avec le double recuit sous vide. Sur l'image MEB grand champ présentée en Figure II.22b, on constate une uniformité de l'échantillon, sans différence entre les bords et le centre de l'échantillon. Un recuit simple sous vide permet d'avoir un échantillon plus homogène à l'échelle centimétrique. Une image MEB typique à plus fort grossissement (SE - 5 kV, Figure II.22c) montre des particules et des trous triangulaires, d'une taille moyenne respective de 0.04 +/-0.02 et 0.13 +/-0.05 μm, et d'une densité respective de 0.6 et 4 /μm². Par ailleurs, des terrasses sont également visibles. Les images AFM, dont un exemple est donné en Figure II.22d, montrent ces mêmes défauts. La rugosité moyenne, calculée sur 3 images de 400 μm², est de 3.9 nm, alors qu'elle est de 5.6 nm sur 3 images de 9 μm². La hauteur des terrasses est mesurée entre 4 et 7 nm.

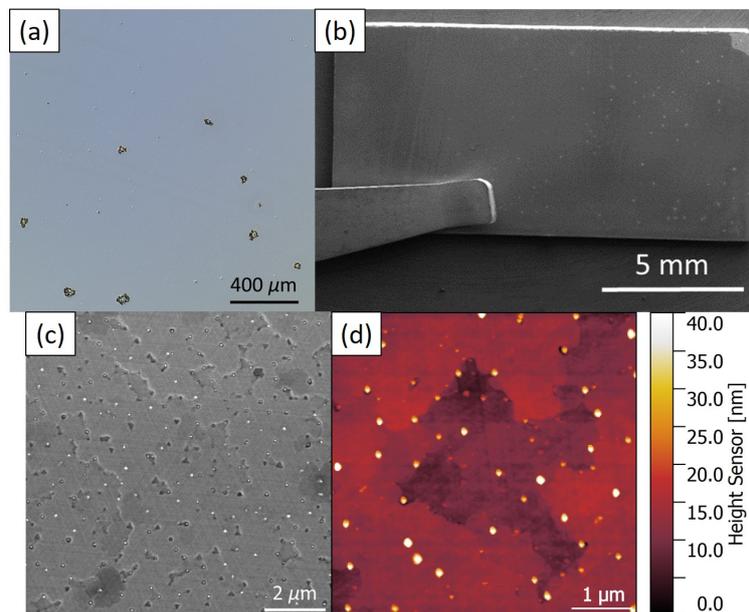


Figure II.22 – (a) Image au microscope optique de l'échantillon après recuit sous vide, sous hydrogène et synthèse. (b) Image MEB en champ large de l'échantillon après recuit sous vide, sous hydrogène et synthèse - Paramètres d'acquisition 5 kV, détecteur SE. (c) Image MEB du centre de l'échantillon - Paramètres d'acquisition 5 kV, détecteur SE. (d) Image AFM typique du centre de l'échantillon de 9 μm².

Le recuit simple sous vide à 600 °C avant recuit sous H₂ à 1000 °C et exposition à la borazine ne limite pas aussi bien les défauts siliciurés que le recuit double, et ne permet pas une reconstruction de la surface permettant d'obtenir des films de BN homogènes.

II.4.2.2 Recuit flash sous vide

Dans un deuxième temps, nous avons essayé de supprimer la partie à température intermédiaire, et de faire un recuit unique "flash", c'est à dire un chauffage à 1000 °C suivi d'un refroidissement immédiat contrôlé à 60 °C/min. Le cycle thermique de ce recuit est présenté en Figure II.23.

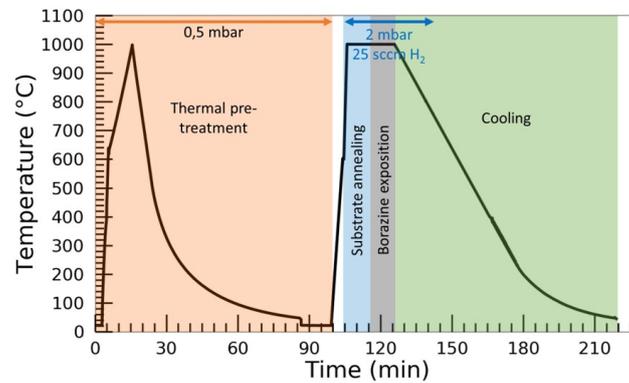


Figure II.23 – Cycle thermique d'un simple recuit flash sous vide suivi du recuit sous hydrogène et de la synthèse, avec les différentes parties de la synthèse mises en évidence.

Une image de la surface après recuit et synthèse est présentée en Figure II.24a. Sur cette image, des défauts siliciurés sont visibles, d'une taille moyenne de $6 \pm 2 \mu\text{m}$ et d'une densité moyenne de $4 \pm 3 /\text{mm}^2$. Une image MEB grand champ de l'échantillon est présentée en Figure II.24b. Sur cette image, plusieurs zones de contrastes différents sont visibles. Les bords représentent 45 % de la surface totale de l'échantillon, et ils sont couverts de particules, comme vu pour le recuit simple sous hydrogène et le double recuit sous vide. La contamination sur les bords est donc presque deux fois plus importante pour le recuit flash que pour le double recuit sous vide.

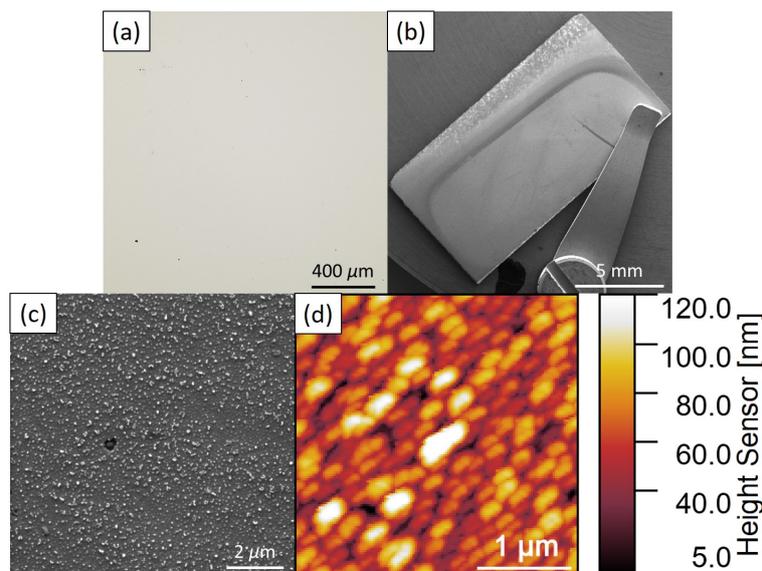


Figure II.24 – (a) Image au microscope optique de l'échantillon après recuit flash sous vide, sous hydrogène et synthèse. (b) Image MEB en champ large de l'échantillon après recuit flash sous vide, sous hydrogène et synthèse - Paramètres d'acquisition 5 kV, détecteur SE. (c) Image MEB du centre de l'échantillon - Paramètres d'acquisition 5 kV, détecteur SE. (d) Image AFM typique du centre de l'échantillon de $9 \mu\text{m}^2$.

Une image MEB typique (SE -5 kV) et une cartographie AFM sont présentées en Figures II.24c et II.24d. Ces deux images présentent des particules d'une taille moyenne de $0.05 \pm 0.03 \mu\text{m}$ et d'une densité moyenne de $60 /\mu\text{m}^2$. La cause de ces particules a été attribuée à un changement du débitmètre d'injection de la borazine et sera discutée au Chapitre IV. En plus des particules, un trou est visible au centre de l'image MEB. Il peut s'agir d'un défaut siliciuré de taille sub-micrométrique. La densité de défauts siliciurés mesurée sur les images optiques est donc peut être sous-évaluée. Sur des images à plus faible grandissement, la taille moyenne des trous est évaluée à $0.3 \mu\text{m}$ et leur densité à $8800 /\text{mm}^2$. Enfin, la rugosité moyenne de l'échantillon mesurée sur 3 images de $400 \mu\text{m}^2$ est de 21 nm. Elle est sans doute fortement augmentée par la présence des particules, qui ne sont pas dépendantes de la stabilisation du substrat.

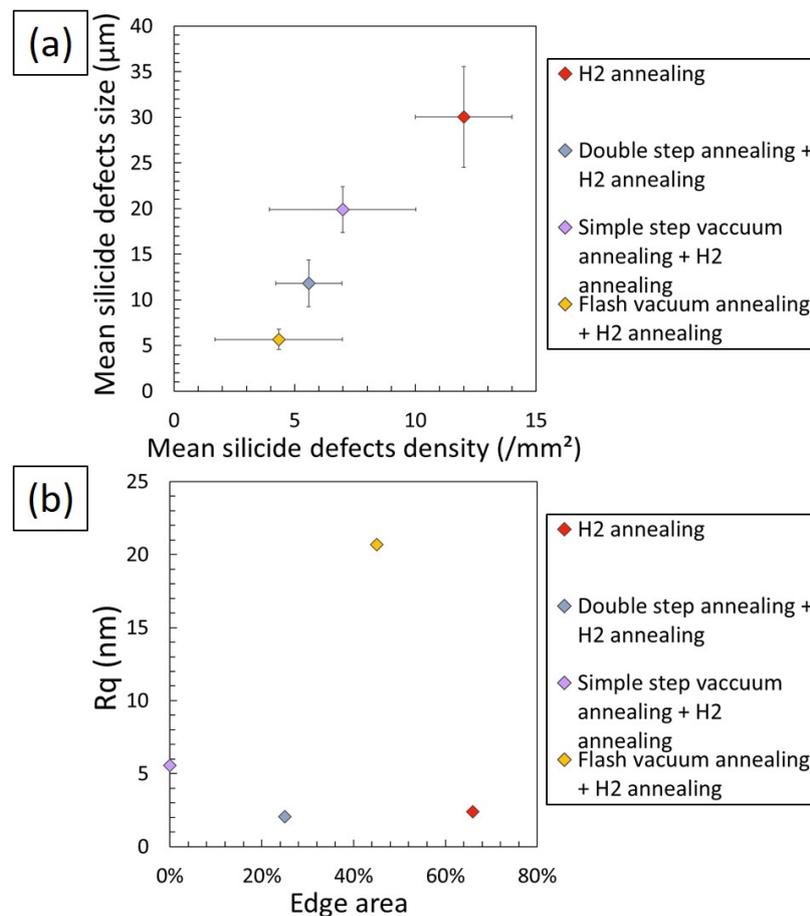


Figure II.25 – Évolution (a) de la taille des défauts siliciurés en fonction de leur densité et (b) de la rugosité de l'échantillon en fonction de la surface des bords, pour différents recuits : Rouge : Recuit simple sous hydrogène, Bleu : Double recuit sous vide puis recuit simple sous hydrogène, Violet : Recuit simple sous vide puis recuit simple sous hydrogène, Orange : Recuit flash sous vide puis recuit simple sous hydrogène.

Pour conclure cette partie sur le choix du prétraitement de nos substrats de Ni(111)/YSZ/Si(111) en conditions LPCVD, nous avons tracé en Figure II.25a l'évolution de la taille des défauts siliciurés en fonction de leur densité, et en Figure II.25b l'évolution de la rugosité en fonction de la surface des bords pour chaque type de recuit testé. Le recuit flash sous vide est celui qui permet de limiter le plus la taille et la densité des défauts siliciurés. C'est en revanche

l'échantillon le moins homogène, et la surface contaminée sur cet échantillon est la deuxième plus importante observée. En terme de compromis entre la limitation des défauts siliciurés, et celle de la rugosité et de la contamination des bords, le meilleur recuit est le recuit double étape sous vide, avant un recuit sous hydrogène et l'exposition à la borazine.

II.4.3 Reproductibilité du prétraitement thermique double étape

II.4.3.1 Résultats de reproductibilité

Après avoir obtenu un substrat stable pour nos conditions de synthèse LPCVD du BN, nous nous sommes intéressés à la reproductibilité de ce processus. Nous avons réalisé plusieurs échantillons avec le double recuit décrit au paragraphe II.4.1. Les rugosités et le démouillage des bords sont similaires quels que soient les échantillons, c'est à dire inférieurs à 1 nm et 25 % respectivement. En revanche, dans 25 % des cas, des défauts siliciurés sont présents, avec une taille moyenne de $20 \pm 2 \mu\text{m}$, et une densité de $15 \pm 3 /\text{mm}^2$ (Figure II.26), du même ordre de grandeur qu'avec un recuit simple sous H_2 (Paragraphe II.3.2). Afin de comprendre ce comportement, nous avons analysé la surface du nickel à l'état intermédiaire, entre le double recuit sous vide et le recuit sous hydrogène.

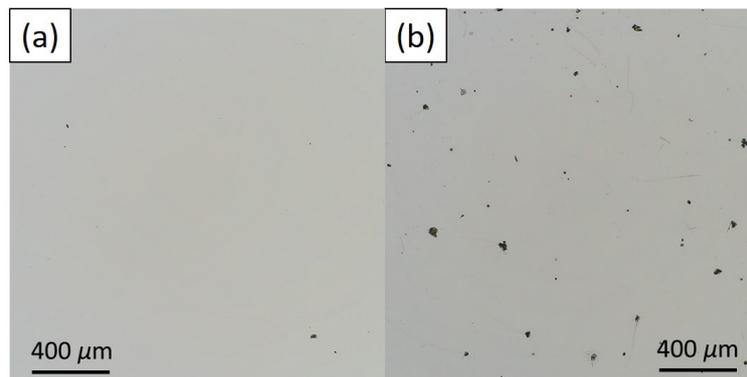


Figure II.26 – Images typiques au microscope optique de la surface d'un échantillon après synthèse (a) dans le cas où le recuit a empêché et (b) dans le cas où le recuit n'a pas empêché la formation des siliciures de nickel.

II.4.3.2 Caractérisation de l'état intermédiaire

L'aspect à l'œil nu et sous microscope optique varie selon les échantillons. Pour les 75 % des échantillons pour lesquels nous n'observons pas de défauts siliciurés, la surface initialement métallique, est mate et plus foncée à l'état intermédiaire (Figure II.27a). Dans les 25 % de cas restant, sur lesquels nous observons des défauts siliciurés après la synthèse, le substrat garde son aspect métallique à l'état intermédiaire (Figure II.27b). Nous avons utilisé la spectroscopie Raman et la microscopie électronique en transmission pour comprendre la nature de ce changement d'aspect. Des spectres Raman typiques du substrat à l'état initial, et à l'état intermédiaire après double recuit avec ou sans changement d'aspect sont présentés en Figure II.27c. Aucun pic n'est visible sur le spectre du substrat de nickel à l'état initial, et sur celui sans changement d'aspect. En revanche, sur les substrats devenus mats, deux pics larges à 1105 et 1458 cm^{-1} sont observés. Ils peuvent être attribués à du NiO [486–488]. Pour analyser la surface plus en détail,

une coupe transverse a été réalisée. Une image STEM-HAADF est présentée en Figure II.27d. Une couche irrégulière d'environ 50 nm est observée au niveau de la surface de l'échantillon. Cette couche est absente à l'état initial (cf Figure II.14b). Un spectre EELS typique de cette couche au seuil du nickel (525 eV) est présenté en Figure II.27e. Plusieurs pics sont observés à 531, 540, 545 et 561 eV. Ces pics sont attribués au nickel sous forme NiO [489]. Si la couche était sous forme Ni(OH)₂, le spectre EELS présenterait un pic moins marqué à 531 eV, et un seul pic large au lieu des deux pics à 540 et 545 eV [489].

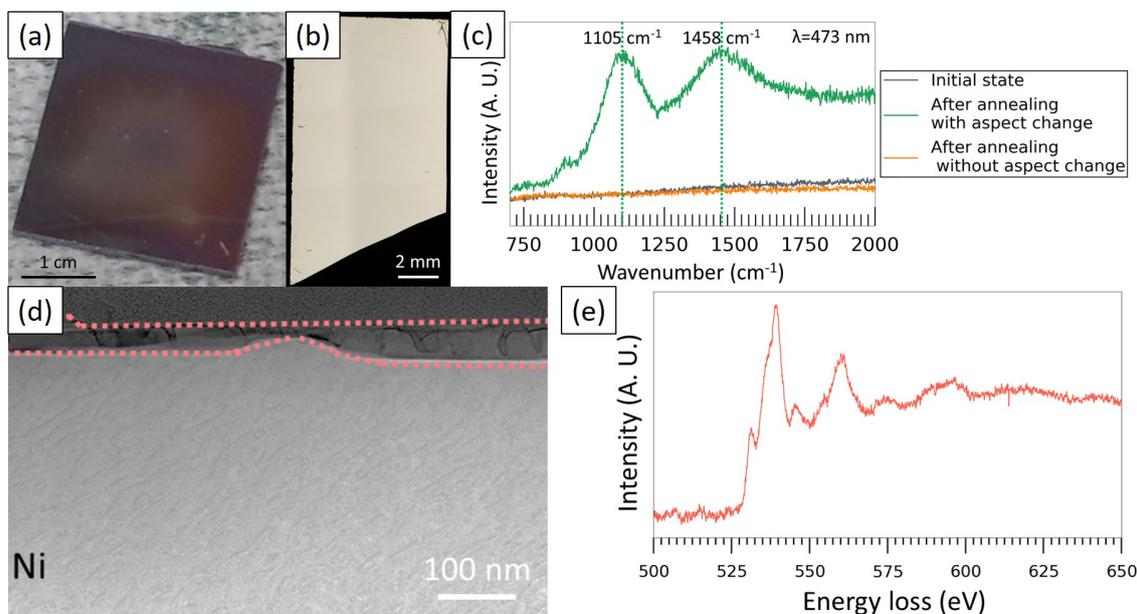


Figure II.27 – (a) Photographie d'un substrat ayant changé d'aspect après le double recuit sous vide. (b) Image MO d'un substrat n'ayant pas changé d'aspect après le double recuit sous vide. (c) Spectres Raman du substrat à l'état initial (gris), d'un substrat après double recuit ayant changé d'aspect (vert) et n'ayant pas changé d'aspect (orange) - paramètres d'acquisition 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm. (d) Image STEM-HAADF d'une coupe transverse de la surface d'un substrat de nickel ayant changé d'aspect : (e) Spectre EELS au seuil du nickel pris dans la couche de surface de la coupe transverse de la surface d'un substrat de nickel ayant changé d'aspect - Paramètres d'acquisition : 300 kV.

II.4.3.3 Origine du changement d'aspect

Cette couche épaisse de NiO semble être un marqueur de la réussite ou de l'échec de la stabilisation de la couche d'YSZ par le double recuit thermique. Nous nous sommes donc interrogés sur le mécanisme de formation de cette couche, pour voir s'il nous permettrait d'expliquer notre mécanisme de stabilisation. Nous formulons ci-dessous plusieurs hypothèses d'après les données de la littérature :

A partir de Ni(OH)₂ de surface : Les films de NiO sur Ni(111) sont terminés par des groupes hydroxyles. Chauffés sous vide à 226 °C, ces films se reconstruisent en NiO, qui est stable au refroidissement [490]. Au contraire, Naruo *et al.* obtiennent en chauffant sous vide à 250 °C des films de Ni(OH)₂ à partir du nickel métallique [491]. Cette voie de synthèse ne produit en revanche que des films d'épaisseur nanométrique, ce qui ne correspond pas à l'épaisseur de 50 nm du film de NiO obtenue. Ce n'est donc pas le mécanisme de synthèse de notre couche de NiO.

Oxydation du nickel sous atmosphère : Un film de NiO peut s'obtenir en chauffant un substrat de Ni sous oxygène [492–496] ou sous air [497, 498]. L'oxydation de ce film peut varier selon les prétraitements appliqués [499–501]. Elle est limitée par la diffusion de l'oxygène [502–504]. L'oxygène diffusant très mal dans le NiO, soit il diffuse par les défauts et les joints de grains à basse température, soit c'est le nickel qui diffuse dans le NiO jusqu'à sa surface [502, 503]. Pour obtenir 50 nm de NiO, il faudrait donc que beaucoup d'oxygène soit présent à haute température. L'épaisseur de NiO que nous avons obtenue est trop importante pour avoir été causée par la désorption de l'oxygène des parois. Il faudrait donc trouver une autre source d'oxygène, par exemples les quartzeries ou le susceptible, pour expliquer une telle oxydation.

Oxydo-réduction dans le film et diffusion de l'oxygène : Une autre source importante d'oxygène provient de l'yttrium zircone en dessous du nickel. L'oxygène diffusant facilement dans le nickel et l'yttrium zircone [479, 505], on peut envisager un phénomène d'oxydoréduction, soit au niveau de l'interface YSZ/Si, qui contient une couche buffer de SiO₂ (cf Figure II.14c au paragraphe II.3.1.1), soit au niveau de l'interface Ni-YSZ. De l'oxygène serait alors libéré et pourrait diffuser dans le nickel jusqu'à sa surface. Cependant, Jeangros *et al.* ont montré que l'oxydation dans un empilement Ni/YSZ est uniforme en volume, alors que la réduction commence à l'interface Ni/YSZ [506]. Pour obtenir une couche de NiO uniquement en surface du nickel, il aurait donc fallu que tout le film de nickel s'oxyde puis soit partiellement réduit, par exemple lors d'un chauffage sous vide [492]. L'YSZ peut inhiber la réduction de NiO [507], ce qui expliquerait le caractère non systématique de la présence de la couche de NiO.

L'origine de la couche de NiO n'est donc pas complètement déterminée. Des analyses en DRX du substrat après le double recuit en présence et absence de cette couche permettraient d'éclaircir ce mécanisme, notamment s'il implique des changements dans la couche d'YSZ. Pour des raisons techniques, ces analyses n'ont pas pu être réalisées pendant la thèse.

II.4.3.4 Mécanisme de stabilisation du substrat

A partir de ces hypothèses sur l'origine de la couche de NiO, il est intéressant de se poser la question du mécanisme de stabilisation des substrats par le double prétraitement sous vide avant le recuit sous H₂ et l'exposition à la borazine. Nous formulons ci-dessous plusieurs hypothèses d'après les données de la littérature.

Empêcher la fragilisation de l'YSZ par H₂ : Il a été montré par Voloshchuk *et al.* que la présence d'oxyde et hydroxyde en surface du nickel après prétraitements (électrodéposition, nitruration plasma, implantation d'ion...) ralentit la diffusion de l'hydrogène dans le nickel [508]. Dans notre cas, la présence de la couche de NiO pourrait donc jouer ce rôle et limiter la fragilisation par l'hydrogène de la couche d'YSZ mentionnée au paragraphe II.3.3. Cependant, cette couche de NiO est réduite rapidement lors du recuit sous H₂ à 1000 °C qui suit le double recuit du prétraitement [509]. Il est donc peu probable que la couche de NiO observée soit suffisante pour empêcher l'hydrogène de diffuser dans le nickel et donc de fragiliser l'YSZ.

Stabilisation de l'YSZ par la diffusion du Ni ou du NiO : Les métaux peuvent stabiliser la zircone, notamment le cuivre [510–516] ou le NiO [517]. Par ailleurs, le nickel dissous dans l'YSZ augmente la réactivité et la mobilité de l'oxygène [514, 515], et facilite son frittage [515]. Le nickel, sous forme métallique ou oxyde, peut donc stabiliser l'YSZ, à condition de ne pas être en conditions réductrices, comme vu au paragraphe II.3.3 [480, 482]. On peut donc imaginer que pendant le recuit sous vide à 1000 °C, le nickel diffuse un peu dans l'YSZ, et la stabilise.

Renforcement de l'interface Ni/YSZ : Enfin, plusieurs articles mettent en évidence que la réduction d'un film de NiO sur YSZ entraîne un renforcement de l'interface Ni/YSZ [518–520]. Cette hypothèse est valable dans le cas où tout le film de nickel s'est oxydé avant d'être réduit, ce qui demande des conditions de pression partielle d'oxygène drastique, comme vu au paragraphe II.4.3.3. Elle n'expliquerait en revanche pas pourquoi cette stabilisation n'est effective que dans 75 % des cas.

Relâchement de contrainte thermique : Une des hypothèses de la présence de fissure était la présence de contraintes thermiques dans l'YSZ [469–471]. Les différents recuits ont pu relâcher les contraintes thermiques dans l'YSZ, donc limiter la propagation de fissures. Cette hypothèse peut être vérifiée en analysant les contraintes dans les couches entre les recuits sous vide et le recuit sous H₂, et après la synthèse de BN. A cause de problèmes techniques, ces contraintes n'ont pas pu être mesurées.

Il n'est donc pas évident de comprendre le mécanisme de stabilisation des substrats par le double recuit sous vide, et par extension de comprendre les 25 % de cas dans lesquels cela n'a pas fonctionné. Comprendre le mécanisme de formation de la couche de NiO permettrait de trier les hypothèses sur le mécanisme de stabilisation du substrat par le double recuit. La formation de la couche de NiO, d'aspect mat, est un témoin attestant de la réussite du recuit, mais il n'est pas évident que cette couche soit à l'origine de la stabilisation du substrat. Elle peut juste en être un corollaire de la stabilisation. Dans les chapitres suivants, tous les échantillons seront soumis au double recuit sous vide. Leur aspect de surface sera inspecté pour vérifier la formation du NiO et donc la bonne réussite du recuit, avant d'être rechargé dans la chambre pour le recuit sous atmosphère réductrice et l'exposition à la borazine.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré le transfert de nos procédés de synthèse de BN sur nickel polycristallin sur un nouveau bâti de dépôt chimique en phase vapeur, en collaboration avec Annealsys. Nous avons confirmé l'impact important de l'orientation cristallographique du nickel sous-jacent sur le BN synthétisé, que nous avons décrit dans [381]. Le nickel (111) est l'orientation préférentielle pour obtenir des films continus de BN monocristallins. La reproductibilité des résultats de synthèse de BN sur nickel polycristallin sur deux bâtis de croissance très différents en terme de géométrie et de chauffage montre la robustesse du procédé de croissance et des résultats obtenus précédemment [381].

Dans la seconde partie de chapitre, nous avons détaillé la structure des substrats de Ni(111)/YSZ/Si(111) (Université d'Augsburg) que nous avons choisi d'utiliser. Nous avons montré les difficultés pour obtenir une couche mince de nickel stable à haute température avec les pré-traitements standards de la littérature. Nous avons identifié des causes possibles de formation de défauts microscopiques rédhibitoires pour la suite du procédé. Nous avons développé un traitement thermique en double étape, in-situ et compatible avec nos conditions LPCVD, qui permet d'obtenir des surfaces de nickel planes et sans défaut à l'échelle centimétrique.

Enfin, cette thèse s'inscrivant dans une collaboration industrielle, nous avons travaillé avec une attention toute particulière à la reproductibilité du double recuit et à une éventuelle simplification de ce procédé pour limiter les coûts. Nous avons identifié le rôle clé de la formation d'une couche épaisse de NiO à la surface du nickel lors du pré-traitement. Le mécanisme exact de formation de cette couche et son impact dans la stabilisation du substrat restent à élucider. Les essais de simplification ne nous ont pas donné satisfaction en termes de rugosité de surface et de densité de défauts.

Synthèse CVD de films de BN sur Ni(111) à haute température

Dans ce chapitre, nous proposons de caractériser le BN synthétisé sur les substrats de nickel (111) stabilisés par le double traitement thermique présenté au chapitre précédent. Les analyses structurales et chimiques (épaisseur, continuité, rugosité, empilement, cristallinité, taux d'impuretés...) sont réalisées avec le panel de techniques décrit au Chapitre I, de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. Nous proposons une comparaison détaillée et approfondie de nos résultats avec la littérature.

Sommaire

III.1	Synthèse du BN sur Ni(111)/YSZ/Si(111) prétraité.	128
III.1.1	Conditions de synthèse.	128
III.1.2	Caractérisation du BN sur nickel	128
III.1.2.1	Morphologie et rugosité du BN sur nickel	128
III.1.2.2	Propriétés vibrationnelles du BN sur nickel	129
III.1.3	Caractérisation à l'échelle nanométrique	130
III.1.3.1	Détermination de la cristallinité et estimation de la taille des domaines	130
III.1.3.2	Détermination de la composition chimique locale.	131
III.1.3.3	Interface BN/Ni(111) et détermination de la séquence d'empilement	132
III.1.4	Caractérisation du BN après transfert sur SiO ₂ /Si	134
III.1.4.1	Morphologie, rugosité et épaisseur sur SiO ₂ /Si	134
III.1.4.2	Propriétés vibrationnelles sur SiO ₂ /Si	135
III.1.5	Conclusion	136
III.2	Discussion	137
III.2.1	Validation des pseudosubstrats de Ni(111)	137
III.2.1.1	Validation par rapport aux substrats de nickel polycristallins	137

III.2.1.2	Validation par rapport à la littérature	138
III.2.2	Prédicibilité de la séquence d'empilement	139
III.2.3	Difficulté d'acquisition du pic E_{2g} du BN sur nickel	141
III.2.3.1	Comparaison avec la littérature	141
III.2.3.2	Changement de configuration	142
III.2.3.3	Caractérisation en s-SNOM/FTIR.	143
III.2.3.4	Hypothèses.	144
III.2.4	Contradiction entre les résultats Raman et TEM	145

III.1 Synthèse du BN sur Ni(111)/YSZ/Si(111) prétraité

III.1.1 Conditions de synthèse

Nous rappelons ici très brièvement le cycle de synthèse complet utilisé, qui est représenté en Figure III.1.

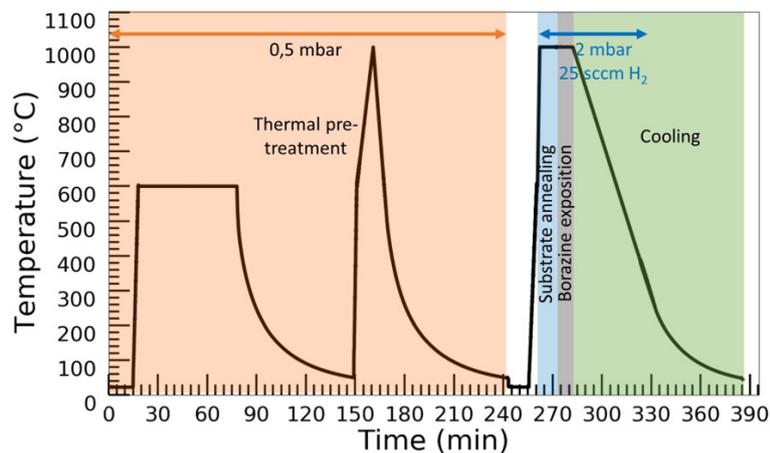


Figure III.1 – Cycle thermique du double recuit sous vide (zone orange) suivi du recuit sous hydrogène (bleu), de la synthèse du film de BN (gris) et du refroidissement (vert).

Le substrat de nickel est prétraité à l'aide d'un double traitement thermique dont la mise au point a été décrite et discutée au chapitre précédent (cycle orange sur la figure). Le cycle de synthèse du film de BN démarre par un recuit du substrat sous hydrogène à 1000°C pendant 10 min (en bleu) afin de retirer la couche de 50 nm d'oxyde observée au Chapitre II. Le substrat est ensuite exposé à un mélange de 2 sccm de Borazine et 30 sccm de H₂ pendant 10 minutes à 1000°C et une pression de 2 mbar (gris). La chambre est ensuite refroidie à 15°C/min sous 30 sccm d'hydrogène jusqu'à 400°C, puis sous vide à 0,5 mbar jusqu'à température ambiante (vert).

III.1.2 Caractérisation du BN sur nickel

III.1.2.1 Morphologie et rugosité du BN sur nickel

Des images en microscopie optique de l'échantillon après synthèse à différents grossissements sont présentées en Figures III.2a et III.2b. Aucun îlot ou joint de grain n'est visible sur toute la

surface, contrairement à ce qui est observé pour le film de BN synthétisé sur nickel polycristallin. Aucun pli n'est non plus observé. Une image de la surface au microscope électronique à balayage est présentée en Figure III.2c. Là encore, la surface est uniforme, et aucun contraste topologique n'est décelable. Enfin, nous avons mesuré la rugosité de l'échantillon après synthèse par plusieurs mesures AFM en différentes zones de l'échantillon. La rugosité moyenne R_q mesurée sur des images de $9 \mu\text{m}^2$ est de 2 nm.

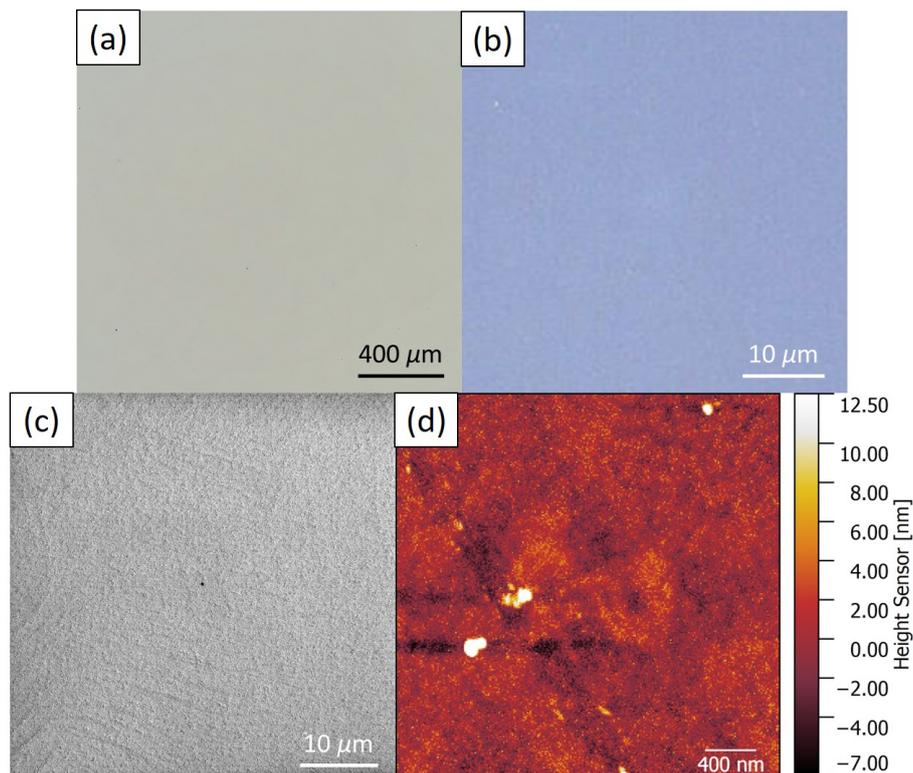


Figure III.2 – (a) et (b) Images au microscope optique de l'échantillon après synthèse à différents grossissements. (c) Image SEM de la surface de nickel après synthèse - 5 kV, détecteur SE. (d) Image AFM en $9 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon après synthèse.

III.1.2.2 Propriétés vibrationnelles du BN sur nickel

Nous avons réalisé de la spectroscopie Raman sur nos échantillons juste après synthèse, sur le substrat de croissance de nickel, pour attester de la formation de BN hybridé sp^2 et caractériser son uniformité à l'échelle millimétrique. Le spectre enregistré avec le laser à 473 nm est présenté en Figure III.3. A titre de comparaison, le spectre Raman du nickel brut avec les mêmes conditions d'acquisition est présenté sur la même figure (courbe grise). Le pic caractéristique du BN hybridé sp^2 E_{2g} , à 1367 cm^{-1} , sort difficilement du bruit de fond, malgré une acquisition longue (300 s). Sa largeur à mi-hauteur est très importante (60 cm^{-1}), semblant indiquer une mauvaise qualité cristalline. Nous reviendrons plus en détail sur la difficulté à observer ce pic sur nickel dans le paragraphe III.2.3.

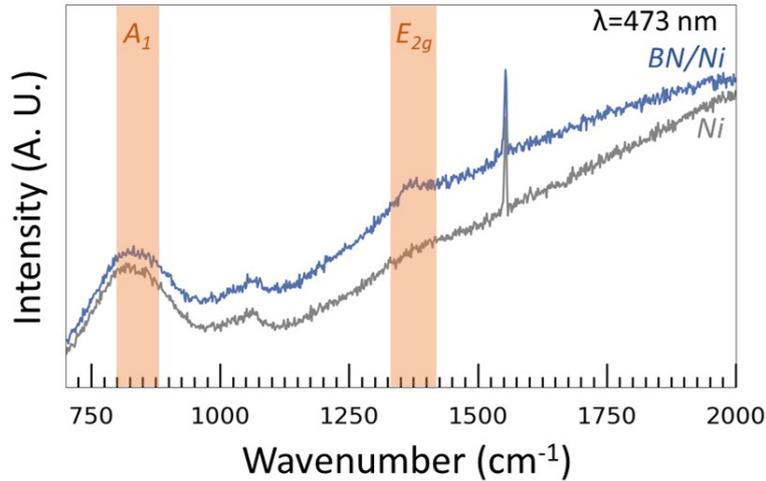


Figure III.3 – Spectre Raman acquis sur BN sur nickel (bleu) et sur nickel (gris). Paramètres d'acquisition : 473 nm, 14,5 mW, 300s, réseau 2400 t/cm, objectif $\times 100$.

III.1.3 Caractérisation à l'échelle nanométrique

III.1.3.1 Détermination de la cristallinité et estimation de la taille des domaines

Afin d'analyser plus en détail la structure du film de BN, nous l'avons transféré sur une grille de MET, par la technique de transfert par voie liquide/PMMA décrite au Chapitre I. Comme pour le nickel polycristallin, le substrat est enduit de 495PMMA A4, le film mince de nickel est gravé au FeCl_3 . Le système PMMA/BN est rincé à l'acide chlorhydrique (HCl, 3.7 %) et à l'eau micropure, puis pêché avec le substrat de SiO_2/Si et une grille de microscopie électronique. Comme précédemment, le support pour l'analyse MET en vue plane est une grille en or, recouverte d'une peau de carbone trouée permettant d'avoir des zones de BN suspendues ce qui facilite l'observation et l'analyse. Une image MET de la grille à faible grandissement est donnée en Figure III.4a. Le film de BN couvre une zone d'environ 1 mm^2 . Il présente des plis, indiqués en pointillés blancs, dus au transfert. Les images STEM-HAADF et en champ clair en vue plane du film (Figure III.4b et plus fort grandissement en encart) montrent un contraste très homogène, traduisant la continuité et la planéité du film à l'échelle de la dizaine de micromètres.

Afin d'estimer la taille des domaines de BN, nous avons enregistré des clichés de diffraction en aire sélectionnée sur le film de BN suspendu. Une figure de diffraction typique indexée est montrée en Figure III.4c. Elle présente un motif de symétrie six caractéristique du BN hybridé sp^2 dans le plan basal. Les distances du réseau calculées à partir de cette figure de diffraction sont $a=2.13 \text{ \AA}$ et $b=1.23 \text{ \AA}$. Elles sont très proches de celle du réseau du BN hybridé sp^2 , qui sont de 2.16 \AA and 1.25 \AA , [25, 521]. Les réflexions sont bien ponctuelles, ce qui atteste de l'unicité de l'orientation cristalline de la structure des feuillet dans leur plan et entre les feuillets sur l'aire sélectionnée. Les profils d'intensité des deux premiers cercles de tâches sont tracés grâce à l'outil DiffTools, et présentés en Figure III.4d. L'intensité des tâches du premier cercle est moins élevée que celle du deuxième. L'empilement du film n'est donc pas l'empilement AA', mais plutôt l'empilement AB ou ABC.

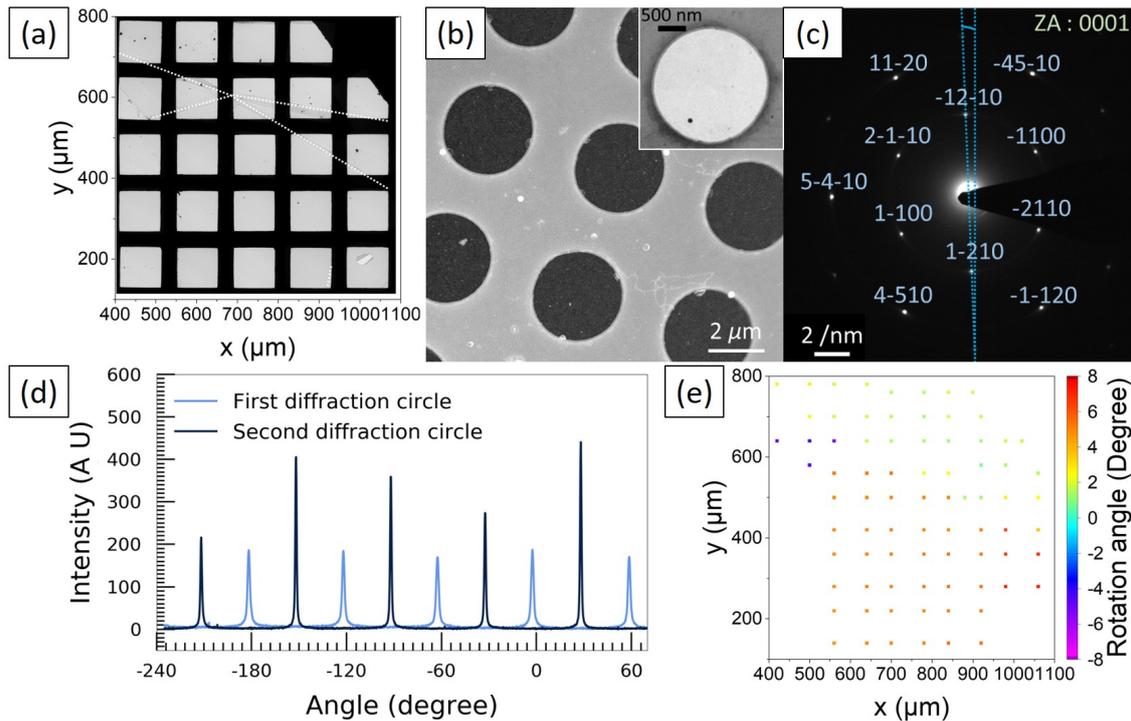


Figure III.4 – (a) Reconstitution de la zone d’analyse par des images MET à faible grandissement. Les pointillés blancs représentent des zones de plis dans le film. (b) Image en STEM-HAADF du film de BN transféré. Conditions d’acquisition. En encart, image en champ clair du film de BN suspendu dans un trou de la grille - 200 keV. (c) Figure de diffraction électronique en aire sélectionnée du film suspendu. L’angle θ est l’angle de rotation de la figure par rapport à un repère vertical- 200 keV. (d) Profil d’intensité des tâches du premier cercle (bleu clair) et du deuxième hexagone (bleu clair) de réflexions. (e) Cartographie des angles θ de la zone d’analyse (a). Les pointillés gris représentent des zones de plis dans le film.

La diffraction des électrons a été réalisée en plusieurs zones sur la grille pour étudier la rotation de la figure de diffraction. La cartographie des angles orientés de la figure de diffraction par rapport à un repère vertical (angle θ en pointillés bleus sur la Figure III.4c) est présentée en Figure III.4e. Plusieurs zones où la figure de diffraction ne tourne pas sont observées sur cette image. Les rotations de la figure de diffraction coïncident avec la présence de plis dus au transfert dans le film de BN. La plus grande zone ne présentant pas de rotation de la figure de diffraction mesure 0.14 mm^2 . Elle est limitée uniquement par la surface transférée sans plis du film. Le film de BN présente donc une orientation cristalline unique sur au moins 0.14 mm^2 . Ces résultats sont en contradiction avec les résultats Raman, qui laissaient supposer une faible qualité cristalline de notre échantillon.

III.1.3.2 Détermination de la composition chimique locale

Pour vérifier la pureté chimique du film de BN nous avons réalisé de la spectroscopie de pertes d’énergie des électrons (EELS) sur nos échantillons. Un spectre typique dans la gamme 185 à 540 eV est présenté en Figure III.5a. Sur ce spectre, plusieurs massifs de pic sont présents, autour de 190, 280 et 400 eV. Le premier massif est associé au seuil K du bore (B-K), le deuxième à celui du carbone (C-K) et le troisième à celui de l’azote (N-K). Il est à noter qu’aucun massif n’est observé au seuil K de l’oxygène à 550 eV (O-K), indiquant l’absence d’une contamination importante.

Les positions des composantes principales aux seuils du bore et de l'azote, respectivement à 190.8 and 399.2 eV, sont cohérentes avec les valeurs théoriques et expérimentales pour du BN hybridé sp^2 [522]. Au seuil B-K, le pic π^* est très fin, ce qui correspond à la transition d'une orbitale 1s vers l'orbitale antiliante vide π^* . Cela confirme l'hybridation sp^2 de notre BN.

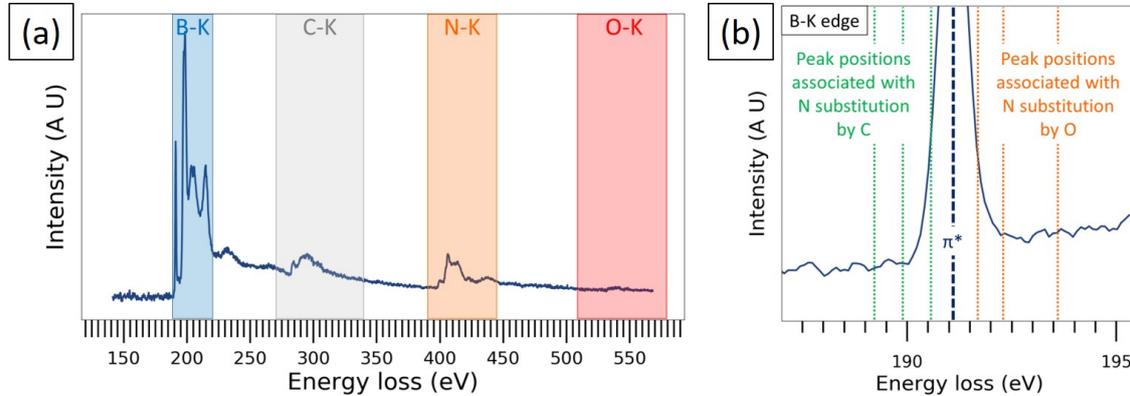


Figure III.5 – Spectre EELS typique enregistré sur le film de BN (a) montrant les seuils K du bore (190 eV), du carbone (280 eV), de l'azote (399 eV) et de l'oxygène (532 eV), (b) au niveau du pied du pic π^* au seuil K du bore. En pointillés sont indiquées les positions théoriques de pics associés à la substitution d'azote par du carbone (vert) ou de l'oxygène (orange) pour du BN contaminé.

La Figure III.5b présente un zoom du spectre dans le pied du premier pic au seuil K du bore. En pointillés verts et oranges sont représentées les positions attendues des pics correspondant à des substitutions de l'azote par du carbone et de l'oxygène pour des films de BN défectueux, comme nous l'avons vu au Chapitre I [434, 437]. Aucun pic n'est observé dans cette région indiquant que le film de BN synthétisé est non défectueux et exempt de contamination carbone et oxygène dans sa structure [434, 437]. Le signal du carbone détecté au seuil C-K est donc lié soit à une pollution résiduelle de PMMA lors du transfert, soit à de la contamination sous le faisceau d'électrons lors de l'observation en MET.

III.1.3.3 Interface BN/Ni(111) et détermination de la séquence d'empilement

Pour compléter l'analyse en vue plane et avoir des informations sur l'interface BN/Ni(111), nous avons réalisé une coupe transverse par FIB (voir Chapitre I). Une image MEB à faible grandissement de la coupe transverse préparée est présentée en Figure III.6a. Trois couches de contrastes et épaisseurs différentes sont identifiées sur cette image. La couche supérieure est la couche protectrice de platine, déposée lors de la fabrication de la coupe transverse pour protéger le BN de l'amorphisation causée par les ions Ga^+ utilisés pour la découpe. La couche intermédiaire, plus claire, est le film de BN. La dernière, plus sombre, est la couche de nickel utilisée comme substrat. Contrairement à l'orientation (111) du nickel polycristallin, aucune zone d'alliage bore-nickel n'est observable dans cette couche. La couche de BN mesure environ 3.5 nm sur l'image Figure III.6a, et est homogène sur l'étendue de la coupe transverse (5 μm). Sur l'image STEM en champ clair présentée en Figure III.6b, l'empilement des couches peut être analysé plus précisément. Le film de BN est déposé de manière conforme sur le substrat de nickel (111), avec une interface plane et précise. Les couches de BN sont régulièrement empilées, avec un espacement intercouche de 0.33 nm (mesuré sur le profil d'intensité en Figure III.6c),

ce qui est attendu pour du BN hybridé sp^2 [25]. Un agrandissement de la zone indiquée par un rectangle sur la Figure III.6b est analysé en Figure III.6d. Les maxima d'intensité de l'image correspondent aux positions attendues pour une vue en coupe transverse des paires de colonnes bore-azote dans un empilement ABC caractéristique de la phase rhomboédrique. Aucune zone d'empilement AB, dont la présence n'avait pas été écartée par la diffraction dans le plan, n'a été identifiée sur les coupes transverses.

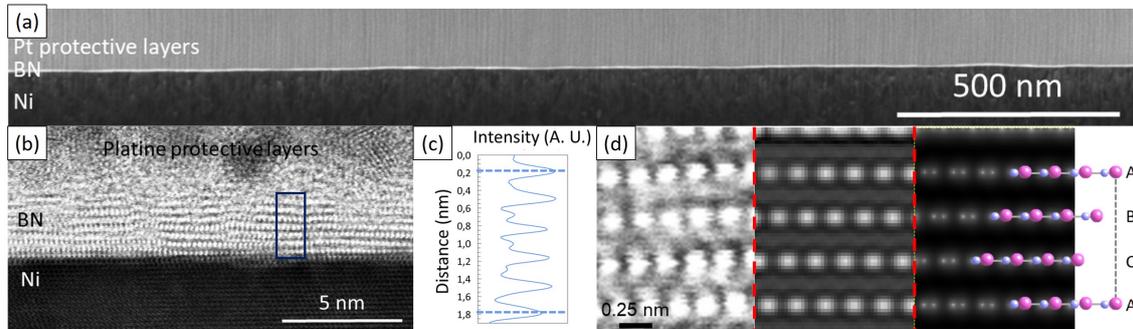


Figure III.6 – (a) Image MEB à bas grandissement de la coupe transverse de BN préparé en FIB, 30 kV. Les différentes couches visibles sont indiquées. (b) Image STEM haute résolution en coupe du film de BN sur son substrat de croissance. Les différentes couches visibles sont indiquées, (c) et (d) Analyse de la zone encadrée en bleu en (b). (c) Profil d'intensité (d) De gauche à droite : image expérimentale agrandie et filtrée en Fourier, simulation de l'image dans les conditions expérimentales, simulation de l'image des potentiels atomiques correspondant à la structure atomique projetée tracée avec Crystal Maker (B en rose et N en gris).

Enfin, nous avons cherché la relation d'épitaxie entre le film de BN et le nickel. Nous avons réalisé des micro diffractions avec une taille de sonde de 7 nm sur la coupe transverse au niveau du nickel, et au niveau de l'interface BN-Ni. Les deux figures sont présentées en Figures III.7a et III.7b.

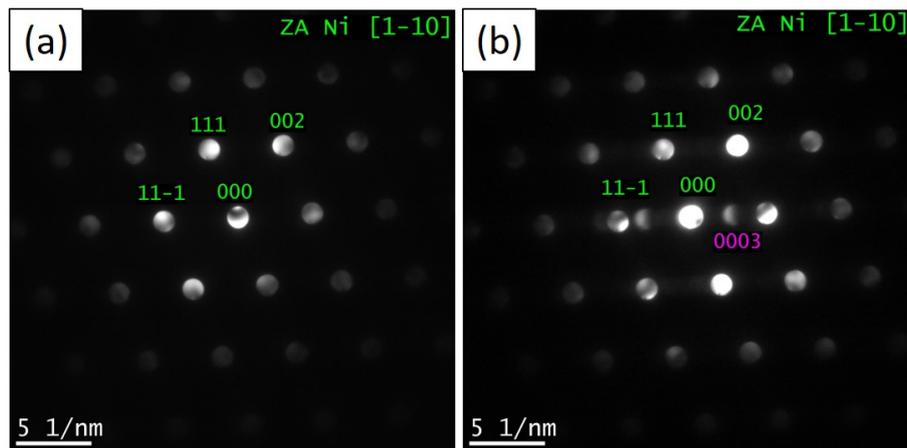


Figure III.7 – Clichés de micro diffraction (a) dans la couche de nickel et (b) à l'interface des couches de nickel et de BN. 200 kV, ϕ 7 nm.

L'indexation des clichés et des axes de zone correspondants est supportée par des simulations de diffractions électroniques réalisées avec le logiciel Crystal Maker. D'après ces simulations, nous avons identifié que l'axe de zone $[1\bar{2}10]$ du film de BN est parallèle à l'axe de zone $[1\bar{1}0]$

du substrat de nickel, et que la direction $[111]$ du nickel est parallèle à la direction $[0001]$ des couches de BN. La relation d'épitaxie entre le BN et le nickel peut donc être définie comme suit :

$$\begin{aligned} [111]_{Ni} \parallel [0001]_{BN} \\ [1\bar{1}0]_{Ni} \parallel [1\bar{2}10]_{BN} \end{aligned}$$

III.1.4 Caractérisation du BN après transfert sur SiO_2/Si

III.1.4.1 Morphologie, rugosité et épaisseur sur SiO_2/Si

Le film de BN est également transféré par voie liquide sur SiO_2/Si , par la méthode décrite au paragraphe III.1.3. Une image au microscope optique du film de BN transféré sur SiO_2/Si est présentée en Figure III.8a. Le contour du film est identifié par la ligne en pointillés noirs. Le film transféré couvre une large zone de 3×5 mm environ. Le contraste est homogène à cette échelle, indiquant une épaisseur de BN homogène, contrairement à ce qui est observé sur nickel polycristallin au Chapitre II paragraphe II.2.4. Quelques plis attribuables à des plis de transfert sont visibles sur le film.

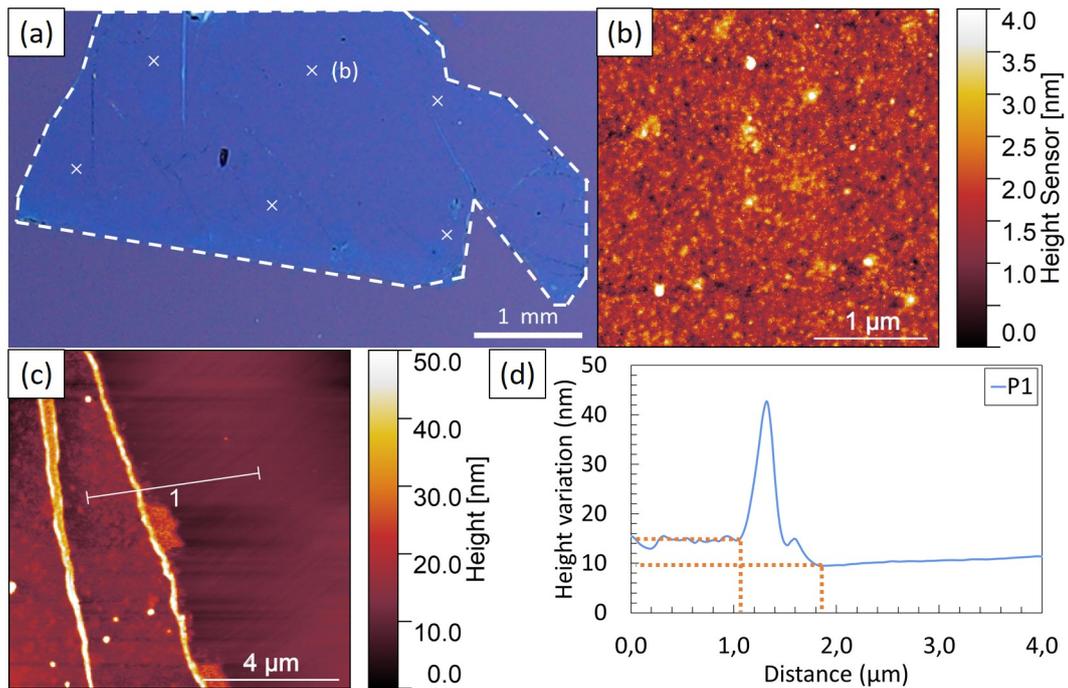


Figure III.8 – (a) Image en microscopie optique du film de BN après transfert, avec marqué par des croix blanches les zones où les images AFM ont été prises. Le film de BN transféré est entouré en pointillés. (b) Image AFM en $9 \mu\text{m}^2$ du film de BN transféré montrant sa faible rugosité. (c) Image AFM du bord du film de BN, avec indication de la localisation d'un profil d'épaisseur, tracé en (d).

Afin de déterminer la morphologie et la rugosité du film de BN des mesures AFM ont été réalisées sur des zones de $400 \mu\text{m}^2$. Les mesures ont été faites en plusieurs endroits du film (indiqués par des croix sur l'image en Figure III.8a), afin d'avoir une estimation de l'homogénéité du film à l'échelle millimétrique. Un exemple d'image obtenue est présenté en Figure III.8b. A cette échelle, le BN transféré se présente sous la forme d'un film continu. La rugosité R_q , mesurée sur 3 images de $400 \mu\text{m}^2$, varie entre 0.9 et 2.9 nm, avec une moyenne à 1.7 nm, ce qui est un

peu meilleur que la rugosité mesurée sur nickel. Cela peut s'expliquer par une relaxation du BN lors de son transfert sur SiO₂, substrat très peu rugueux.

Nous avons également déterminé l'épaisseur du film en réalisant des mesures sur le bord du film. Plusieurs profils sont extraits de l'image en Figure III.8c. Un exemple de profil est présenté en Figure III.8d. On observe une surépaisseur au niveau de l'extrême bord du film, qui peut être lié à un décollement ou un repliement du film sur le bord. L'épaisseur, mesurée entre les deux bornes indiquées en pointillé, est de 4.8 nm. Elle est plus élevée que celle mesurée sur la coupe transverse en STEM, sans doute à cause de résidu de transfert sous le film. L'AFM n'est donc pas une technique permettant de mesurer précisément l'épaisseur des films de BN. Par la suite, les épaisseurs seront mesurées préférentiellement en STEM sur les couches transverses.

III.1.4.2 Propriétés vibrationnelles sur SiO₂/Si

Nous avons également fait des mesures par spectroscopie Raman sur le film transféré sur SiO₂/Si. Un spectre Raman typique, obtenu avec une longueur d'onde de 473 nm, 30 secondes d'exposition et 14.5 mW de puissance est présenté en Figure III.9a. Sur ce spectre sont observés trois pics à 820, 981 et 1367 cm⁻¹. Comme au chapitre précédent, les deux premiers sont attribués au substrat de SiO₂ et le pic A₁, caractéristique des vibrations hors du plan du BN rhomboédrique et attendu autour de 790 cm⁻¹, n'est pas visible (Figure III.9b). Le pic E_{2g} caractéristique des vibrations dans le plan du BN, est bien observé à 1367 cm⁻¹ (Figure III.9c).

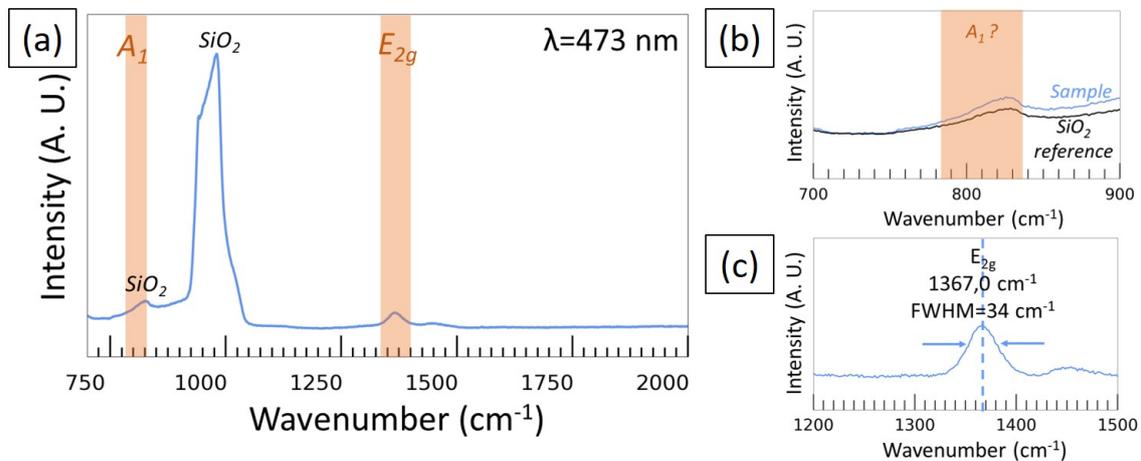


Figure III.9 – (a) Spectre Raman typique du BN après transfert, avec les zones des pics A₁ et E_{2g} du BN surlignées en orange. (b) Zoom du spectre Raman en (a) sur la zone du pic A₁. En noir est indiqué le spectre Raman obtenu sur SiO₂ non recouvert de BN pour référence. (c) Zoom du spectre Raman en (a) sur la zone du pic E_{2g}, avec indiqué la position du pic et sa largeur à mi-hauteur. La ligne de fond a été soustraite et le signal filtré par un filtre FFT pour réduire le bruit. Paramètres d'acquisition pour tous les spectres présentés et analysés : 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm.

Cinq cartographies Raman ont été réalisées dans des endroits différents afin d'analyser l'homogénéité du BN en spectroscopie Raman localement et à l'échelle millimétrique. Le pic E_{2g} est observé pour tous les spectres acquis. Les cartographies de la position du pic E_{2g}, de sa largeur à mi-hauteur et de son aire relative par rapport au pic SiO₂ (à 950 cm⁻¹) pour une zone typique de 12 μm x 12 μm sont reproduites en Figures III.10a à III.10c. Pour cette zone, la position du

pic varie entre 1367.4 et 1368.9 cm^{-1} , sa largeur à mi-hauteur entre 32.1 et 37.3 cm^{-1} et son aire relative entre 2.3 et 2.8 %. Ces valeurs montrent l'homogénéité locale du BN.

Nous avons ensuite tracé pour les 720 spectres acquis, les distributions de la position, de la largeur à mi-hauteur et l'aire relative du mode E_{2g} . Elles sont respectivement présentées en Figures III.10d à III.10f. La position moyenne de ce pic est situé à 1367 +/- 1 cm^{-1} , sa largeur à mi-hauteur moyenne est de 35 +/- 2 cm^{-1} et son aire relative moyenne est de 2.3 +/- 0.5 %.

La présence du pic E_{2g} à 1367 +/- 1 cm^{-1} sur tous les spectres Raman atteste de la synthèse d'un film de BN continu à l'échelle micrométrique et millimétrique. La distribution fine de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} observée sur les cartographies locales, dont un exemple est donné en Figure III.10e, et sur tout notre échantillon atteste de l'homogénéité de la qualité du BN à l'échelle micrométrique et millimétrique. De même, la distribution fine de l'aire relative du pic E_{2g} témoigne de l'homogénéité en épaisseur du BN sur notre échantillon, à l'échelle micrométrique et millimétrique. Il n'est toutefois pas possible de relier cette aire relative à une épaisseur précise, car elle dépend également de la largeur à mi-hauteur du pic, et donc de la qualité de l'échantillon.

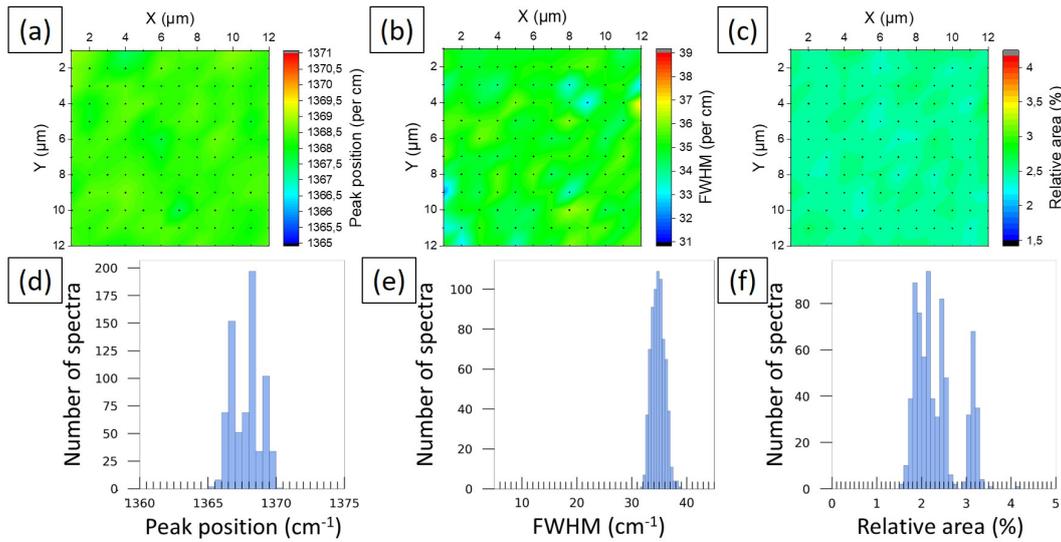


Figure III.10 – Cartographies de (a) la position, (b) la largeur à mi-hauteur et (c) l'aire relative du pic E_{2g} dans une zone de 12 μm par 12 μm . Histogrammes de distribution sur 720 spectres de (d) la position, (e) la largeur à mi-hauteur et (f) l'aire relative du pic E_{2g} . Paramètres d'acquisition pour tous les spectres présentés et analysés : 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm.

III.1.5 Conclusion

La synthèse haute température sur le substrat de nickel (111) permet d'obtenir un film de BN rhomboédrique continu, d'une épaisseur d'environ 3.5 nm soit 11 couches, bien cristallisé, d'une rugosité moyenne de 2 nm, monocristallin à l'échelle des films transférés analysables en diffraction électronique soit au moins 0.14 mm^2 . Aucun joint de grain n'ayant été identifié sur les zones analysées, il est tout à fait possible que l'ensemble du film présente une unicité d'orientation du réseau cristallin. Il est donc raisonnable de considérer que le film est monocristallin au sens unicité d'orientation du réseau cristallin à une échelle macroscopique. Nous proposons dans

la suite de ce chapitre de répondre à plusieurs questions soulevées par ces résultats, notamment sur l'intérêt d'utiliser des pseudosubstrats monocristallins plutôt que des feuillets polycristallins, le positionnement de nos résultats par rapport à la littérature, la validité de l'empilement déterminé, l'absence du pic Raman E_{2g} sur nickel et la contradiction entre les résultats MET et Raman.

III.2 Discussion

III.2.1 Validation des pseudosubstrats de Ni(111)

III.2.1.1 Validation par rapport aux substrats de nickel polycristallins

Dans le but de valider l'utilisation de pseudosubstrats de Ni(111) pour la synthèse de BN, nous avons comparé ces résultats aux résultats obtenus sur les feuillets de nickel polycristallins, décrits au chapitre précédent. Les deux échantillons ont une épaisseur du même ordre de grandeur. La rugosité est beaucoup plus faible pour l'échantillon synthétisé sur le pseudosubstrat : 2 contre 6.5 nm pour trois zones analysés de $400 \mu\text{m}^2$. D'autre part, la taille de domaine monocristallin est beaucoup plus importante pour l'échantillon synthétisé sur le pseudosubstrat : au moins 0.14 mm^2 pour l'échantillon synthétisé sur le pseudosubstrat contre quelques centaines de nanomètres tel qu'estimé en contraste de champ sombre en MET, et au maximum la taille d'un grain de Ni(111) (0.0015 mm^2 environ) pour l'échantillon synthétisé sur nickel polycristallin [381].

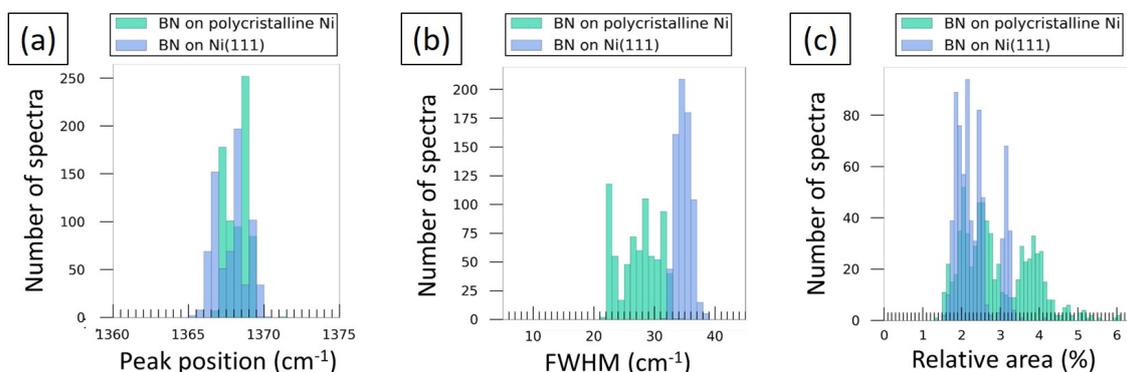


Figure III.11 – Histogrammes superposés du BN synthétisé sur nickel polycristallin et sur nickel(111) de distribution sur 720 spectres de (a) la position, (b) la largeur à mi-hauteur et (c) l'aire relative du pic E_{2g} . Paramètres d'acquisitions : 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm.

La comparaison des distributions de la position du pic E_{2g} , sa largeur à mi-hauteur et son aire relative pour les films de BN synthétisés sur nickel polycristallin et monocristallin est présentée en Figures III.11a à III.11c. La position du pic E_{2g} est proche pour les deux films de BN (1368.2 \pm 0.7 contre 1367 \pm 1 cm^{-1}). La largeur à mi-hauteur de ce pic est plus élevée pour le film de BN synthétisé sur Ni(111) (27 contre 35 cm^{-1}). Cela peut signifier que le BN synthétisé sur Ni(111) est de moins bonne qualité cristalline. En revanche, la distribution de cette largeur à mi-hauteur est beaucoup plus étroite pour le BN synthétisé sur Ni(111), comme visible sur le graphique présenté en Figure III.11b. Cela signifie que le BN synthétisé sur Ni(111) est plus homogène que celui synthétisé sur nickel polycristallin. Enfin, l'aire relative moyenne est proche pour les deux films (2.9 contre 2.3 %). Cela est cohérent avec le fait que les films ont une épaisseur

proche. Toutefois la distribution de l'aire est plus fine pour le BN synthétisé sur Ni(111), ce qui peut correspondre à une épaisseur plus homogène pour ce BN.

L'échantillon synthétisé sur pseudosubstrat est donc, pour une épaisseur de BN proche, beaucoup moins rugueux, avec une plus grande taille de domaine monocristallin et plus homogène que l'échantillon synthétisé sur nickel polycristallin.

III.2.1.2 Validation par rapport à la littérature

Nous avons ensuite comparé notre film de BN synthétisé sur Ni(111) avec les films de BN multicouches synthétisés dans la littérature.

Morphologie et épaisseur : Le film de BN obtenu est continu et multicouches, comme dans la majorité des travaux sur la synthèse de BN sur nickel présentés dans la littérature, et son épaisseur est dans la gamme de ce qui est obtenu sur nickel (entre 0.3 et 400 nm). L'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur pour différents substrats de synthèse est présentée en Figure III.12. Notre rugosité est dans la moyenne de ce qui est obtenu pour des films de BN. Elle est néanmoins un peu plus élevée que les meilleurs résultats obtenus, et notamment sur nickel par Jeong *et al.* et Nakhaie *et al.* sur nickel (à 0.47 et 0.3 nm respectivement) [216, 382].

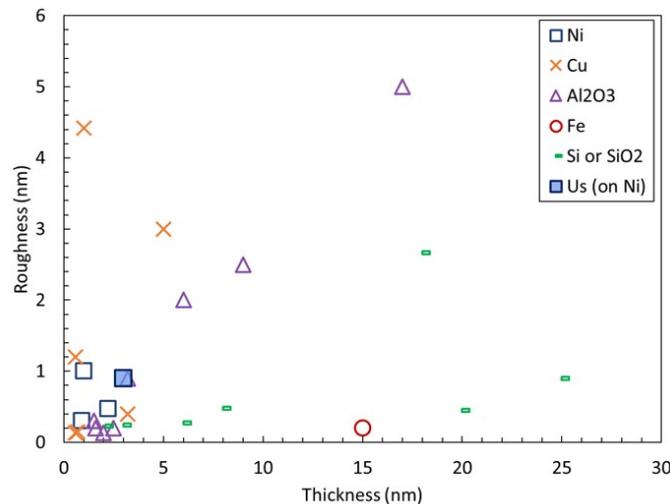


Figure III.12 – Évolution de la rugosité des films de BN en fonction de l'épaisseur pour différents substrats de synthèse : nickel (carrés bleus), données issues de [201, 216, 217, 382], cuivre (croix orange), données extraites de [298, 304, 305, 307, 315, 322], saphir (triangles violets), données issues de [197, 353, 359, 360, 523, 524], fer (ronds rouges), données extraites de [369], Si ou SiO₂ (rectangles verts), données issues de [26, 183–185, 350, 525, 526] et notre film de BN (carrés pleins bleus).

Cristallinité Notre étude en cross section et en diffraction d'électrons montre que nous avons un film avec un empilement régulier des couches, comme ce qui est obtenu sur nickel [213, 316, 327, 374, 380, 384, 385, 450], et sur fer et ses alliages [290, 339, 369, 370]. Notre film est monocristallin à une échelle macroscopique, contrairement aux films turbostratiques sur cuivre [313, 316, 317, 340, 342], et nanocristallins sur substrats inertes [353, 354, 357, 363]. Notre taille de domaine est plus de 800 fois l'aire du meilleur résultat obtenu en CVD sur nickel avant le début de cette

thèse ($16 \mu\text{m}^2$ [385]). Très récemment, Ma *et al.* ont cependant obtenu du BN de trois couches monocristallines sur 0.36 mm^2 , valeur elle aussi limitée par la taille de la zone de transfert [450].

Propriétés vibrationnelles La largeur à mi-hauteur moyenne du pic E_{2g} à 34 cm^{-1} est dans la gamme haute de ce qui est observé sur des films de BN synthétisés sur nickel jusqu'à aujourd'hui, comme on peut le voir dans le graphique représentant l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} en fonction de l'épaisseur de BN synthétisé présenté en Figure III.13a. Plus généralement, la largeur à mi-hauteur de nos films est comparable à ce qui est mesuré pour la synthèse de BN sur d'autres substrats, comme l'illustre la Figure III.13b. Cela peut traduire une qualité moins bonne de nos films de BN par rapport à la moyenne des films de nickel, ce qui est en contradiction avec les données de cristallinité. Cette contradiction sera explorée dans un paragraphe et dans le chapitre suivant. Toutefois, il est déjà à noter dès à présent que les autres articles ne donnent souvent qu'une seule valeur de largeur à mi-hauteur, et non pas de moyenne d'une analyse statistique. Il n'est donc pas forcément pertinent de comparer notre moyenne aux valeurs ponctuelles.

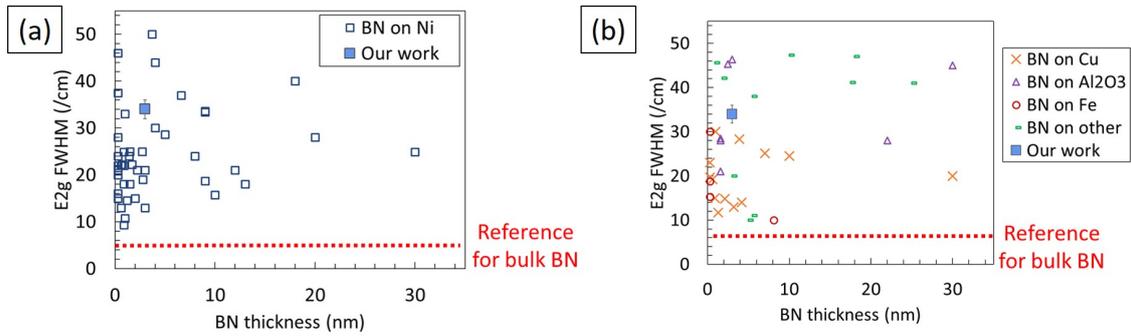


Figure III.13 – (a) Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} en fonction de l'épaisseur de BN synthétisé sur nickel par différentes techniques. Les carrés vides représentent des données de la littérature extraites de [85, 95, 124, 187, 202–204, 216, 217, 220, 276, 287–289, 326, 372, 373, 376, 377, 379–386, 394, 395, 450, 527, 528] et le carré bleu les données acquises sur notre échantillon. (b) Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} en fonction de l'épaisseur de BN synthétisé sur différents substrats par différentes techniques. Croix oranges : BN sur Cu [313–315, 317, 319, 321–323], triangles vides violets : BN sur Al_2O_3 [186, 353, 355, 357–359, 361, 362, 523, 529], ronds vides rouges : BN sur Fe [290, 291, 293, 369], rectangles vides verts : BN sur d'autres substrats (Si, SiO_2 , Ru, SiC, Au, Co, HOPG, Graphène et diamant) [26, 88, 184, 188, 197, 208, 210–212, 218, 219, 350, 525, 530–532], carré bleu : notre échantillon.

III.2.2 Prédicibilité de la séquence d'empilement

La séquence d'empilement observée sur nos échantillons est ABC. Ce résultat peut être rapproché de ceux des articles de Liu *et al.* [95] et de Tonkhik *et al.* [213], qui obtiennent un empilement AB pour respectivement 2 et 10 couches de BN, ainsi qu'avec nos résultats sur l'orientation (111) sur nickel polycristallin exposés dans [381]. D'autres articles mentionnent l'obtention d'une séquence d'empilement AA' [85, 201, 217, 316, 372, 373, 378, 379, 382, 394] Cependant, ce résultat est avancé sur la base de la présence du pic E_{2g} du BN sur les spectres Raman, ou par diffraction des rayons X. Or, comme nous l'avons mentionné au Chapitre I, ces techniques ne permettent pas de distinguer le BN en empilement AA' (hexagonal), ABC (rhomboédrique) ou AB (Bernal) [81, 356]. Seuls Ma *et al.* obtiennent un empilement AA' pour 3 couches de BN

sur des images haute résolution en coupe transverse [450]. Nous nous sommes donc demandé si l'on pouvait s'attendre à avoir une séquence d'empilement ABC pour du BN sur nickel.

Afin de savoir si l'empilement ABC est celui attendu sur nickel (111), L. Sponza, chargé de recherche CNRS (LEM) nous a proposé de faire des calculs d'énergie de formation de différentes configurations possibles de BN en fonction du nombre de couches. Pour cela, il a réalisé des calculs de premiers principes DFT, à l'aide du code Quantum ESPRESSO [533, 534], où les effets d'échange et de corrélation ont été pris en compte par le potentiel PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof [535]), et les interactions de van der Waals par le schéma de Grimme-2D [536].

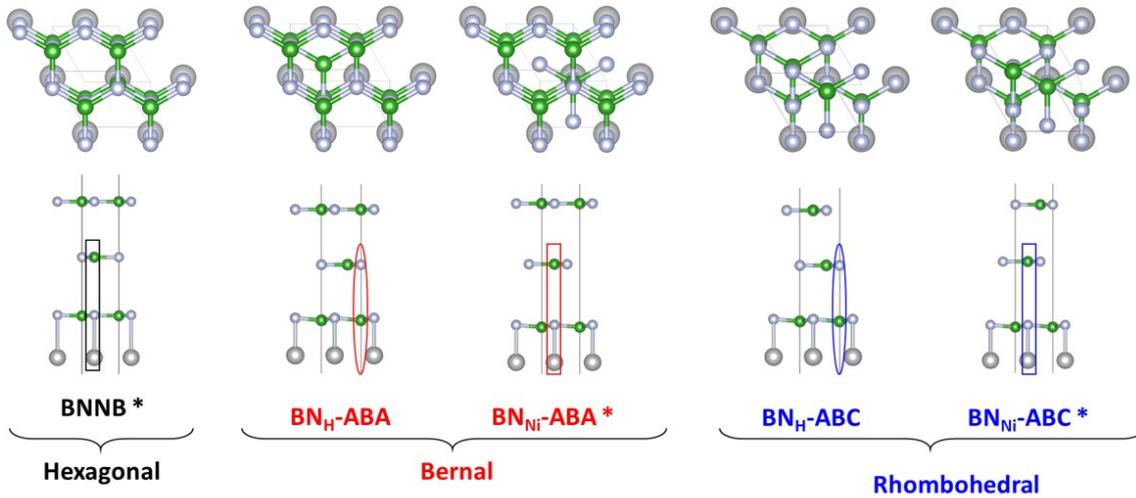


Figure III.14 – Schéma des différents empilements considérés dans les calculs

L'énergie de formation de la paire B et N pour quelques couches sur Ni(111) d'épaisseur L est calculée par la formule suivante :

$$\mathcal{E}_L^{BN} = [E_{L@Ni} - LE_{BN} - E_{Ni(111)}]/L, \quad (\text{III.1})$$

où $L=1, 2, \dots$ indique le nombre de couches, $E_{L@Ni}$ est l'énergie du système BN+Ni(111), E_{BN} est l'énergie d'une monocouche isolée de BN et $E_{Ni(111)}$ est l'énergie d'une surface de Ni(111). Cette quantité permet de comparer la stabilité des différents systèmes constitués de L couches synthétisées sur Ni(111). Nous avons calculé cinq empilements représentatifs construits comme suit et illustrés en Figure III.14. Nous avons construit une couche épitaxiée avec un atome N au-dessus d'un atome de Ni, et un atome de bore en site de nucléation fcc, car c'est la configuration la plus stable pour la monocouche [272, 274, 275, 282, 286]. A partir de cette structure, la seconde couche peut s'empiler de quatre manières différentes : l'empilement AA' (B sur N et N sur B), le BN_H (B en HCP et N sur B), et BN_{Ni} (B sur N et N en HCP). Ces trois configurations sont très proches en énergie. *A contrario*, nous n'avons pas considéré la bicouche AA (B sur B et N sur N), car elle est beaucoup moins stable. En partant de la troisième couche, cinq empilements de ces trois couches sont possibles : la continuation de l'empilement AA' (en noir sur les graphiques), deux séquences Bernal (AB, graphique de gauche), et deux rhomboédriques (ABC, graphique de droite) chacune basée sur les bicouches BN_H (rouge sur les graphiques) ou BN_{Ni} (bleu sur

les graphiques).

Les résultats sont présentés en Figure III.15. Pour toutes les épaisseurs de BN, les trois empilements ont une énergie de formation proche, ce qui explique que les trois soient observés, par nous ou la littérature. Il n'y a donc pas de contrainte induite par le Ni(111) sur l'empilement obtenu, comme cela peut être le cas sur Al_2O_3 ou SiC, comme vu au Chapitre B, paragraphe B.3.1.2.

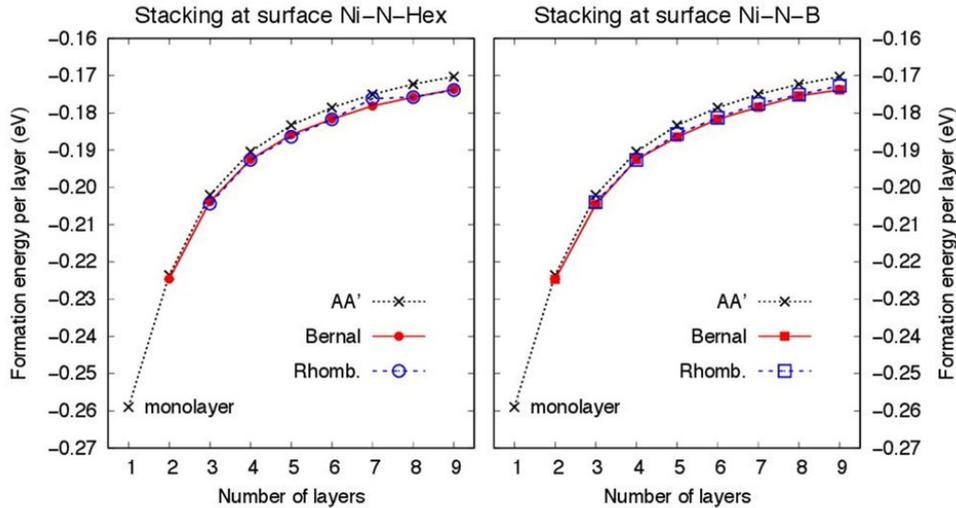


Figure III.15 – Évolution de l'énergie de formation en fonction du nombre de couches pour différentes configurations d'empilement.

III.2.3 Difficulté d'acquisition du pic E_{2g} du BN sur nickel

III.2.3.1 Comparaison avec la littérature

Comme nous l'avons vu au paragraphe III.1.2.2, nous avons du mal à obtenir le pic E_{2g} à 1370 cm^{-1} pour nos films de 3.5 nm de BN sur nickel, alors que nous le détectons facilement après transfert sur SiO_2 . La première hypothèse envisagée est que ce pic est mal observable pour ces épaisseurs fines de BN sur nickel. Nous avons reporté sur la Figure III.16 les données de la littérature de largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} mesurée sur nickel en fonction de l'épaisseur de BN. Seuls deux articles mentionnent une absence de signal Raman du BN sur nickel, qu'ils attribuent à une faible épaisseur et donc un signal non détectable, pour des films d'épaisseur respectivement de $1\text{-}2\text{ nm}$ et $0.3\text{-}0.6\text{ nm}$ [394, 537]. Les autres papiers observent ce pic indépendamment de l'épaisseur, même pour la monocouche [216, 217, 276, 288, 289, 372, 379–382, 385, 394, 528]. Les mesures de largeur à mi-hauteur présente une grande disparité, entre 10 et 45 cm^{-1} , quelles que soient les épaisseurs de BN. Il n'y a pas de données sur l'empilement ou la rugosité des films de BN qui pourraient expliquer les disparités observées. L'hypothèse de la difficulté à obtenir le pic à cause d'une trop faible épaisseur de BN ne semble donc pas pertinente.

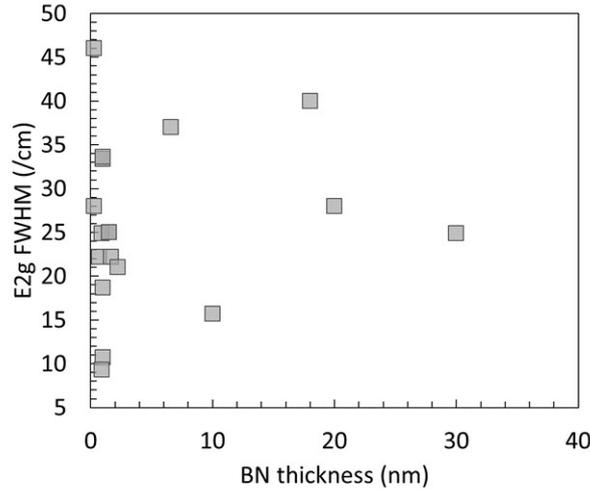


Figure III.16 – Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} en fonction de l'épaisseur de BN sur nickel par différentes techniques [216, 217, 276, 288, 289, 372, 379–382, 385, 394, 528].

III.2.3.2 Changement de configuration

La seconde hypothèse que nous avons considérée est que les conditions d'excitation du processus Raman n'étaient pas optimales. Nous avons donc essayé, avec l'aide d'Ingrid Stenger (GEMAC) de nous placer dans des conditions plus favorables en excitant notre échantillon avec un laser UV à 325 nm [78, 441]. Des spectres ont été acquis sur trois zones de film sur le substrat de croissance et sont présentés en Figure III.17. Sur ces spectres, une seule bosse vers 800 cm^{-1} est peut-être observable. Cependant, le temps d'acquisition n'a pas pu être augmenté pour améliorer le rapport signal sur bruit, car le signal se dégrade pour des temps d'acquisition plus longs.

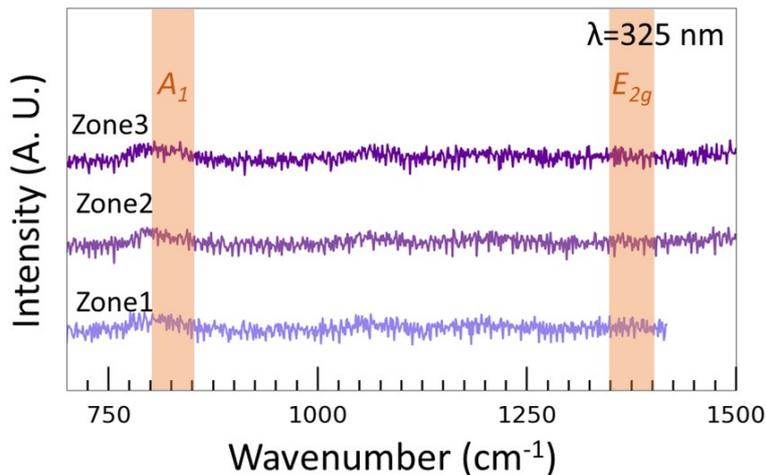


Figure III.17 – Spectres Raman acquis sur BN sur nickel dans différentes zones avec une longueur d'excitation de 325 nm. Réseau 2400 t/cm, fente 500 μm , objectif $\times 40\text{NUV}$ (near UV), durée d'acquisition 10*30s.

III.2.3.3 Caractérisation en s-SNOM/FTIR

Pour compléter l'analyse Raman, des analyses en s-SNOM-FTIR ont été réalisées avec l'aide de Baptiste Fix (ONERA DOTA/CIO). En effet, cette technique de mesure permet d'obtenir le spectre d'absorption et d'indice optique d'un matériau avec un très bon rapport signal sur bruit, et de réaliser des cartographies qui relient l'analyse topologique en AFM et l'analyse chimique. Elle permet de s'affranchir des effets de luminescence du substrat.

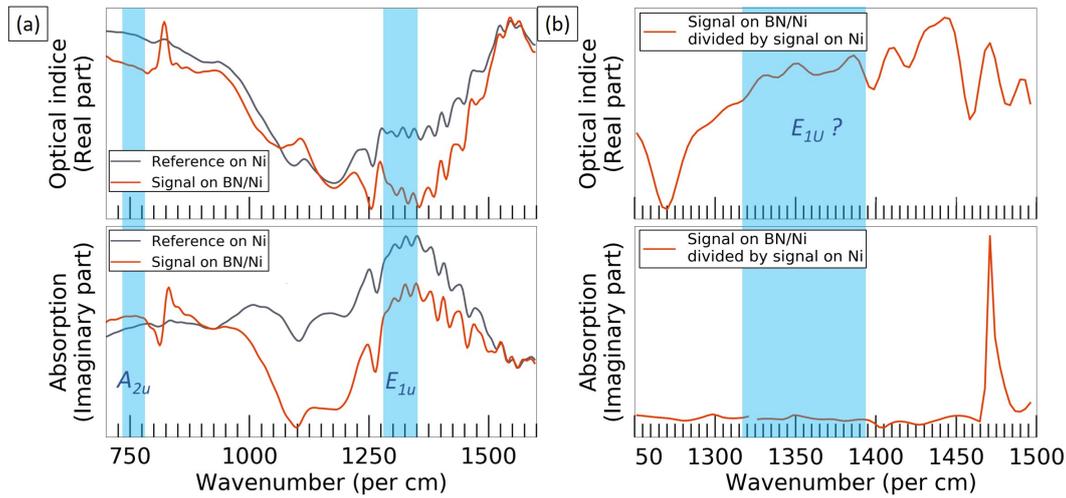


Figure III.18 – (a) Spectre typique obtenu en s-SNOM/FTIR sur le substrat avant (gris) et après (orange) synthèse. En haut se trouve l'indice optique, en bas l'absorption. (b) Signal obtenu après synthèse divisé par le signal obtenu avant synthèse dans la zone du pic E_{1u} .

SNOM/FTIR sur nickel : Les spectres d'indice optique et d'absorption enregistrés sur BN sur nickel présentés en Figure III.18a. A titre de référence, nous avons tracé en gris sur ces mêmes graphiques le spectre enregistré sur nickel brut. Autour de 820 cm^{-1} , nous observons un pic qui correspond au mode A_{2u} du BN hybridé sp^2 [64]. Il est en revanche difficile de déterminer la présence de pic dans la zone du mode E_{1u} , vers 1370 cm^{-1} . Afin de faciliter la lecture du spectre dans cette gamme de longueur d'onde, nous avons divisé par le signal obtenu par le signal du nickel. Les spectres d'indice optique et d'absorption sont présentés en Figure III.18b. Aucun signal caractéristique du BN vers 1370 cm^{-1} n'est observable, sur le spectre d'absorption comme sur celui de l'indice optique. Comme nous l'avons mentionné au Chapitre I, ce pic est théoriquement beaucoup plus intense que celui à 790 cm^{-1} , et nous devrions donc l'observer en IR.

s-SNOM/FTIR sur $\text{SiO}_2\text{-Si}$: Pour confirmer que le pic E_{1u} était bien accessible en s-SNOM/FTIR, nous avons réalisé des mesures sur du BN transféré sur $\text{SiO}_2\text{/Si}$. Les spectres d'absorption et d'indice optique obtenu sur $\text{SiO}_2\text{/Si}$ et après transfert de BN sur $\text{SiO}_2\text{/Si}$ sont présentés en Figure III.19a. Sur ces spectres après transfert, trois pics sont observés, à 820 , 1120 et 1370 cm^{-1} . Ils correspondent au mode de phonon A_{2u} du BN hybridé sp^2 , à un mode du SiO_2 et au mode E_{1u} du BN. Le signal obtenu après transfert divisé par le signal du SiO_2 est tracé en Figure III.19b. En plus de permettre de mieux mettre en évidence les modes A_{2u} et E_{1u} , ce graphique permet de constater que la présence du BN impacte le mode de phonon du

SiO₂. Cette corrélation impact peut peut-être être utilisée pour calculer l'épaisseur du BN, à partir d'une échelle de référence [443, 444].

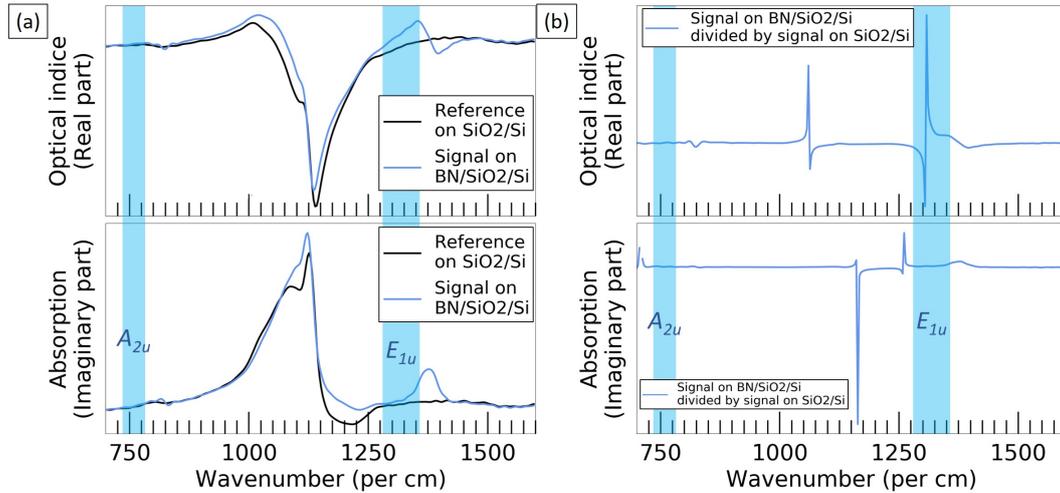


Figure III.19 – (a) Spectre typique obtenu en *s*-SNOM/FTIR sur SiO₂/Si (noir) et après transfert du film de BN (bleu). En haut se trouve l'indice optique, en bas l'absorption. (b) Signal obtenu après transfert divisé par le signal du SiO₂/Si.

III.2.3.4 Hypothèses

La difficulté à obtenir le pic E_{2g} du BN sur nickel ne semble pas être liée à une configuration d'excitation inadaptée, puisque même en excitation UV ou en FTIR il est absent. D'autres hypothèses sur cette difficulté peuvent être formulées.

La première d'entre elles est l'hybridation π entre le BN et le nickel. En effet, la présence d'une hybridation π entre le BN et le nickel conduit pour la monocouche à une modification de la dispersion de phonons, et une suppression de la branche LO parallèle au plan [75, 247]. Cette hybridation entre le BN et le nickel (111) a été démontrée expérimentalement par des études de synthèses sur Ni(111) sous ultra haut vide [248–250, 271, 279, 282, 283, 538]. Pour le graphène, la présence d'une liaison π entre le graphène et le nickel entraîne une ouverture du gap du graphène, un changement dans la dispersion de phonons et modifie fortement le signal Raman [539]. Cependant, cette hybridation n'a été validée que pour la monocouche, et non pas sur les films de BN multicouches.

Une autre hypothèse est la création d'interférences destructives entre la lumière incidente et la lumière réfléchiée en infrarouge par le nickel. En effet, l'étude de la spectroscopie Raman de molécules adsorbées sur des substrats métalliques montrent l'existence d'interférences entre la lumière incidente et la lumière réfléchiée en infrarouge, ce qui exalte le signal [540].

Le transfert permet une relaxation des contraintes dans le film, ce qui pourrait permettre une exaltation du pic E_{2g} et une diminution de sa largeur à mi-hauteur.

Enfin, il est possible que la nature de l'empilement de type r-BN soit directement la cause d'une mauvaise détection.

III.2.4 Contradiction entre les résultats Raman et TEM

Nous nous sommes également interrogés sur l'apparente contradiction entre les résultats Raman et MET sur la qualité cristalline de l'échantillon. En effet, la largeur à mi hauteur moyenne du pic E_{2g} du BN en Raman, à 35 cm^{-1} , laisse supposer une faible qualité cristalline de l'échantillon [82]. Or celui-ci est monocristallin, sur une aire d'au moins 0.14 mm^2 , ce qui est bien plus grand que la taille du spot laser utilisé en Raman ($1.2 \mu\text{m}^2$). Nous nous sommes donc demandés si notre méthode de transfert ne dégradait pas nos résultats Raman pour les échantillons transférés à partir de pseudosubstrats monocristallins. Pour cela, nous avons décidé de transférer à nouveau l'échantillon en adaptant le processus de transfert. Celui-ci est décrit en Figure III.20. Nous avons remplacé le FeCl_3 par de l'acide nitrique dilué (nickel etchant TFB de chez Transene) comme solution de gravure. Cela permet de supprimer l'étape de rinçage par HCl . Nous avons décidé d'ajouter une étape de mise sous vide (à environ 10^{-4} mbar) des échantillons après la pêche du film sur le substrat cible et avant le retrait de la PMMA. Cette étape est supposée améliorer l'adhésion entre le BN et le substrat, et faciliter le retrait du PMMA [541].

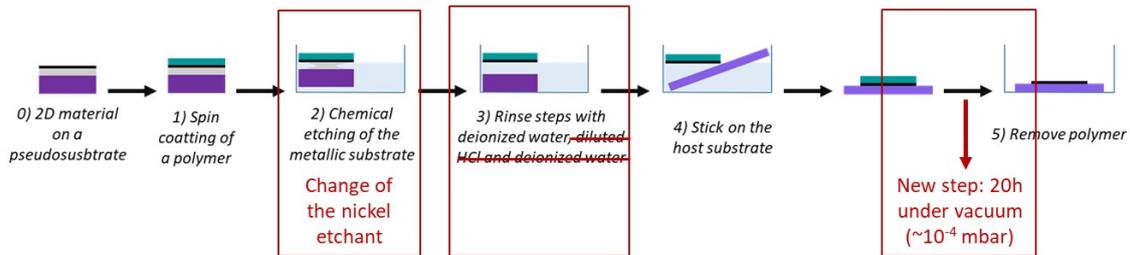


Figure III.20 – Schéma du processus de transfert adapté. Les étapes modifiées sont indiquées en rouge.

Après ce nouveau transfert, le film de BN est caractérisé par spectroscopie Raman. 5 cartographies de $12 \mu\text{m} * 12 \mu\text{m}$ sont prises sur cet échantillon. Les distributions de largeur à mi-hauteur du pic E_{2g} du BN tirés de ces 720 spectres, sont comparées à celles obtenues sur l'échantillon transféré avec l'autre méthode de transfert, sont présentés en Figure III.21a. La largeur à mi hauteur moyenne du pic E_{2g} est de $33 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ sur le film transféré avec la nouvelle méthode, contre $35 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour le film transféré avec la méthode initiale. La proximité de ces valeurs exclut une dégradation aggravée par la première méthode de transfert comparé à la seconde. En moyenne, la largeur à mi-hauteur obtenue sur le BN transféré avec le nickel etchant TFB et la mise sous vide est un peu plus faible que celle obtenue sur le BN transféré avec la méthode initiale. Les distributions sont néanmoins très proches, il est donc difficile de dire si la méthode initiale de transfert abîme plus le film que la deuxième méthode. L'aire relative moyenne du pic E_{2g} sur le film transféré avec la deuxième méthode est de $2.6 \pm 0.4 \%$, ce qui est extrêmement proche de ce qui était obtenu avec la première méthode ($2.5 \pm 0.5\%$). Les distributions d'aire relative du pic E_{2g} sont également très proches pour les deux méthodes de transfert. La solution de transfert n'impacte donc pas l'aire relative du pic E_{2g} .

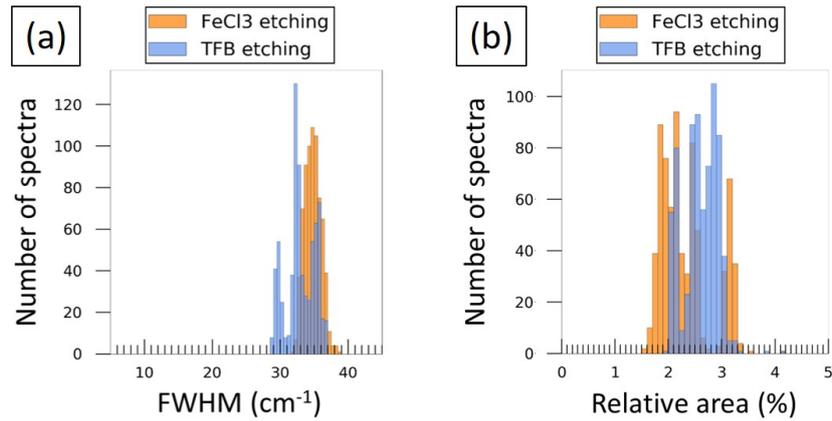


Figure III.21 – Histogrammes de distribution sur 720 spectres de (a) la largeur à mi-hauteur et (b) l'aire relative du pic Raman E_{2g} du BN transféré à l'aide de la solution de $FeCl_3$ (orange) ou du Ni etchant TFB (bleu).

L'essai d'optimisation du transfert ne permet pas d'améliorer la largeur à mi-hauteur Raman mesurée, et donc d'expliquer la contradiction entre les résultats MET et Raman. Cependant, la deuxième méthode de transfert, avec le nickel etchant TFB comme solution de gravure, est plus rapide et plus simple à mettre en place. C'est donc cette solution qui sera conservée dans la suite. L'évolution de la surface des films transférés au laboratoire à partir de pseudosubstrat de nickel en fonction des années est présenté en Figure III.22a. Ce procédé a permis de transférer l'intégralité du film de BN synthétisé sur l'échantillon et d'obtenir des films de BN d'une surface de 22 mm², limités uniquement par la taille de l'échantillon mis au transfert. Nous avons ainsi multiplié par 40 la taille des films transférés avant le début de ma thèse, comme visible en Figure III.22b. Cette taille de transfert est à l'état de l'art de ce qui est rapporté dans la littérature pour un transfert de film de BN par voie liquide [215, 375, 382, 387, 450].

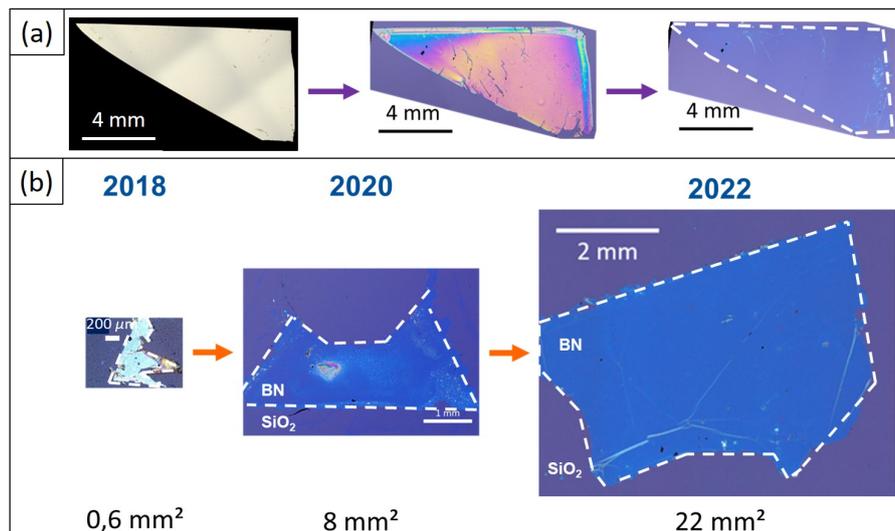


Figure III.22 – (a) Images en microscopie optique de l'échantillon de BN sur nickel avant transfert, du film de BN recouvert de PMMA après l'étape de mise sous vide et du film de BN après tout le processus de transfert. (b) Évolution de la surface des films transférés au laboratoire à partir de pseudosubstrat de nickel en fonction des années.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la synthèse de BN sur des pseudo-substrats de nickel orientés (111), préalablement stabilisés par double recuit. Nous avons mis en évidence la croissance hétéro-épitaxiale d'un film de BN hybridé sp^2 continu, de 3 nm d'épaisseur (soit 10 couches), d'une rugosité de 2 nm et monocristallin sur une échelle macroscopique d'au moins 0.14 mm^2 . Les dix couches de BN suivent une séquence d'empilement rhomboédrique (ABC). Nous avons montré par des calculs de premier principe DFT qu'il n'est pas étonnant d'obtenir cet empilement, la stabilité thermodynamique des empilements AB et ABC étant équivalente sur nickel (111) pour ces épaisseurs de BN.

Nous avons réalisé des optimisations du transfert de BN par voie liquide, du substrat de Ni(111)/YSZ/Si (111) vers SiO_2/Si , qui nous ont permis d'aboutir à des surfaces transférées supérieures à 10 mm^2 . L'homogénéité du dépôt a été vérifiée à ces échelles par des analyses statistiques en AFM et spectroscopie Raman. Ces deux points sont des étapes clé pour la fabrication de dispositifs performants à plus grande échelle. Deux questions soulevées par notre étude et discutées restent à élucider :

- Sur les spectres Raman du BN sur SiO_2/Si comment expliquer la contradiction entre les largeurs à mi-hauteur du pic E_{2g} relativement importante et la qualité cristalline observée en MET ?
- Comment expliquer la mauvaise voire la non détection du pic E_{2g} du BN sur nickel que ce soit en Raman visible, UV et en FTIR ? Des éléments complémentaires de discussion seront apportés dans le chapitre suivant.

Étude paramétrique de la croissance de BN

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier l'influence de la modification de paramètres clés sur la structure et la qualité des films de BN synthétisés. Nous avons choisi de modifier le gaz vecteur et l'épaisseur du substrat de nickel. Les résultats sont discutés d'un point de vue mécanisme de croissance. Nous proposons également une méthode de synthèse du BN alternative, plus compatible avec des contraintes industrielles. Le principe est de séparer les étapes de décomposition du précurseur borazine sur le nickel et de cristallisation haute température du BN.

Sommaire

IV.1	Préambule	150
IV.2	Nouvelle référence	151
IV.2.1	Caractérisations sur nickel	151
IV.2.2	Caractérisation à l'échelle nanométrique	152
IV.2.3	Caractérisation après transfert sur SiO ₂ /Si	154
IV.2.4	Conclusion	156
IV.3	Changement du gaz vecteur	156
IV.3.1	Caractérisations sur nickel	156
IV.3.2	Caractérisation à l'échelle nanométrique	157
IV.3.3	Caractérisation après transfert sur SiO ₂ /Si	158
IV.3.4	Conclusion	160
IV.4	Changement de l'épaisseur de nickel	160
IV.4.1	Caractérisations sur nickel	160
IV.4.2	Caractérisation à l'échelle nanométrique	161
IV.4.3	Caractérisation après transfert sur SiO ₂ /Si	162
IV.4.4	Conclusion	164
IV.5	Discussion sur l'impact des paramètres de synthèse	164
IV.5.1	Contrôle de l'épaisseur	164

IV.5.2	Mécanisme de croissance	164
IV.6	Synthèse de BN basse température	165
IV.6.1	Problématique	165
IV.6.2	Choix des conditions de synthèse	166
IV.6.3	Caractérisation du BN	168
IV.6.3.1	Etat de surface et épaisseur	168
IV.6.3.2	Propriétés vibrationnelles	169
IV.6.3.3	Cristallinité et empilement	172
IV.6.4	Conclusions	174

IV.1 Préambule

Au milieu de cette thèse, un problème technique nous a contraint à changer le débitmètre de borazine. Les problèmes d’approvisionnement liés à la crise sanitaire ne nous ont pas permis de le changer par le même modèle. Le premier était un débitmètre adapté au N₂, le second un débitmètre adapté à l’ammoniac. Les technologies sont différentes et nous ne pouvons pas assurer que le débit de gaz délivré soit parfaitement identique, malgré une consigne identique. Les résultats présentés dans ce chapitre sont comparables entre eux mais ne sont pas comparables à ceux du chapitre précédent. Nous avons choisi de faire varier l’épaisseur de nickel, sur le même type de substrat qu’utilisé précédemment (Ni(111)/YSZ/Si(111)), et la quantité de borazine injectée, en jouant sur sa dilution à l’azote. Les combinaisons de paramètres testées sont les suivantes :

- borazine pure (2 sccm) / épaisseur de nickel 500 nm,
- borazine diluée azote (5 sccm) / épaisseur de nickel 500 nm,
- borazine diluée azote (5 sccm) / épaisseur de nickel 800 nm.

Pour les trois échantillons, le cycle de synthèse complet est identique à celui utilisé précédemment au Chapitre III, avec un traitement par double recuit, un recuit sous hydrogène pour retirer l’oxyde de nickel, une exposition à la borazine pendant 10 minutes avec 25 sccm d’hydrogène, et un refroidissement à 15 °C/min.

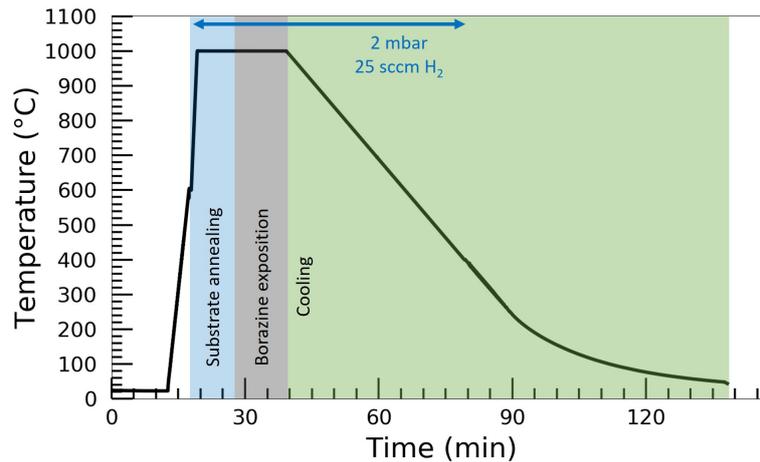


Figure IV.1 – Cycle thermique du recuit sous hydrogène et de la synthèse, avec les différentes parties de la synthèse mises en évidence.

IV.2 Nouvelle référence

IV.2.1 Caractérisations sur nickel

Une image MEB à faible grandissement de l'échantillon après synthèse est présenté en Figure IV.2a. Les bords de l'échantillon présentent une contamination aux particules de SiO₂, représentant 45 % de la surface. Sur l'image à plus fort grandissement au centre de l'échantillon (Figure IV.2b et c, 5kV, SE), des domaines triangulaires sont observés, d'une densité de $6.2 \cdot 10^3 / \text{mm}^2$ et d'une taille environ $1 \mu\text{m}$. Ces domaines semblent orientés selon une direction préférentielle.

Pour analyser plus en détails la topographie de surface, nous avons réalisé plusieurs cartographies AFM. La rugosité moyenne Rq mesurée sur des images de $400 \mu\text{m}^2$ est de 3.2 nm. Une image typique de $9 \mu\text{m}^2$ est présentée en Figure IV.2d. Les domaines triangulaires ne sont pas visibles à l'AFM, en revanche la surface est recouverte de particules dix fois plus petites, de taille moyenne 80 nm et de densité $50 / \mu\text{m}^2$, dont la nature sera analysée au MET.

Enfin, nous avons réalisé de la spectroscopie Raman sur nos échantillons juste après synthèse, sur le substrat de croissance de nickel, pour attester de la formation de BN hybridé sp². Un spectre Raman typique est présenté en Figure IV.2e. La zone du pic A₁ est parasitée par un pic du au substrat de nickel. Comme précédemment, nous observons un pic E_{2g} à 1370 cm^{-1} très peu intense.

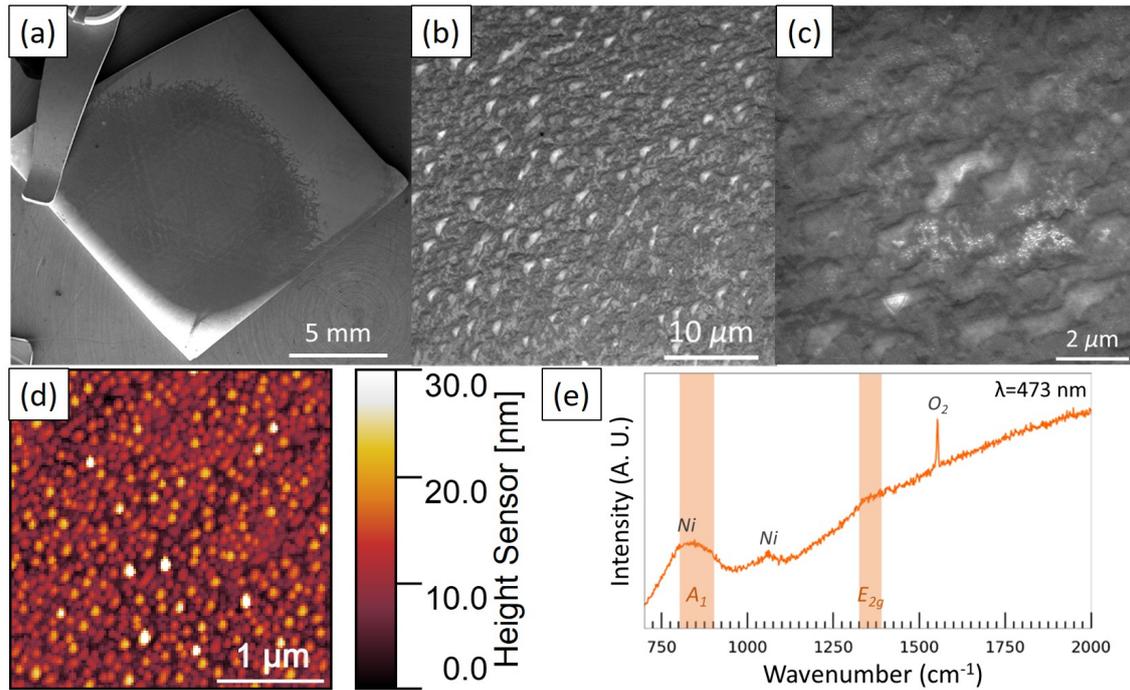


Figure IV.2 – (a), (b) et (c) Images MEB à différents grossissements de l'échantillon après synthèse - 5kV, SE. (d) Image AFM de la surface de l'échantillon, $9 \mu\text{m}^2$. (e) Spectre Raman typique de l'échantillon sur nickel - 473 nm, 14,5 mW, 300 s, 2400 t/cm.

IV.2.2 Caractérisation à l'échelle nanométrique

Afin d'analyser plus en détail la structure du film de BN synthétisé, nous l'avons transféré sur une grille de MET, par la technique optimisée de transfert par voie liquide/PMMA décrite au chapitre précédent. Comme précédemment, le support pour l'analyse MET en vue plane est une grille en or, recouverte d'une peau de carbone trouée permettant d'avoir des zones de BN suspendues ce qui facilite l'observation et l'analyse. Des images MET du film transféré sont présentées en Figure IV.3a et Figure IV.3b. Le film présente un contraste homogène, attestant de sa continuité et de sa planéité à l'échelle micrométrique. Des particules, d'une taille d'environ 50 nm et d'une densité $5 / \mu\text{m}^2$ sont présentes sur le film. Il peut s'agir des particules identifiées en AFM bien qu'elles soient beaucoup moins denses. L'analyse EDX montre que ces particules sont des pollutions composées de silicium et d'oxygène, provenant du substrat ou du suscepteur (Annexe 5). Une figure de diffraction typique indexée est montrée en Figure IV.3c Elle présente l'ensemble des réflexions attendues pour du BN hybridé sp^2 . Les distances du réseau calculées à partir de cette figure de diffraction sont $a=2.19 \text{ \AA}$ et $b=1,27 \text{ \AA}$. Elles sont très proches de celles du réseau du BN hybridé sp^2 , qui sont de 2.16 \AA and 1.25 \AA , [25, 521]. Les réflexions sont bien ponctuelles, ce qui atteste de l'unicité de l'orientation cristalline de la structure des feuillets dans leur plan et entre les feuillets sur l'aire sélectionnée. Les profils d'intensité des deux premiers cercles de tâches sont tracés grâce à l'outil DiffTools, et présentés en Figure IV.3d. L'intensité des taches du premier cercle est moins élevée que celle du deuxième. L'empilement du film n'est donc pas l'empilement AA', mais plutôt l'empilement AB ou ABC. Les domaines triangulaires observés en MEB ne sont pas visibles en vue plane sur le film transféré sur la grille MET, mais visible en coupe.

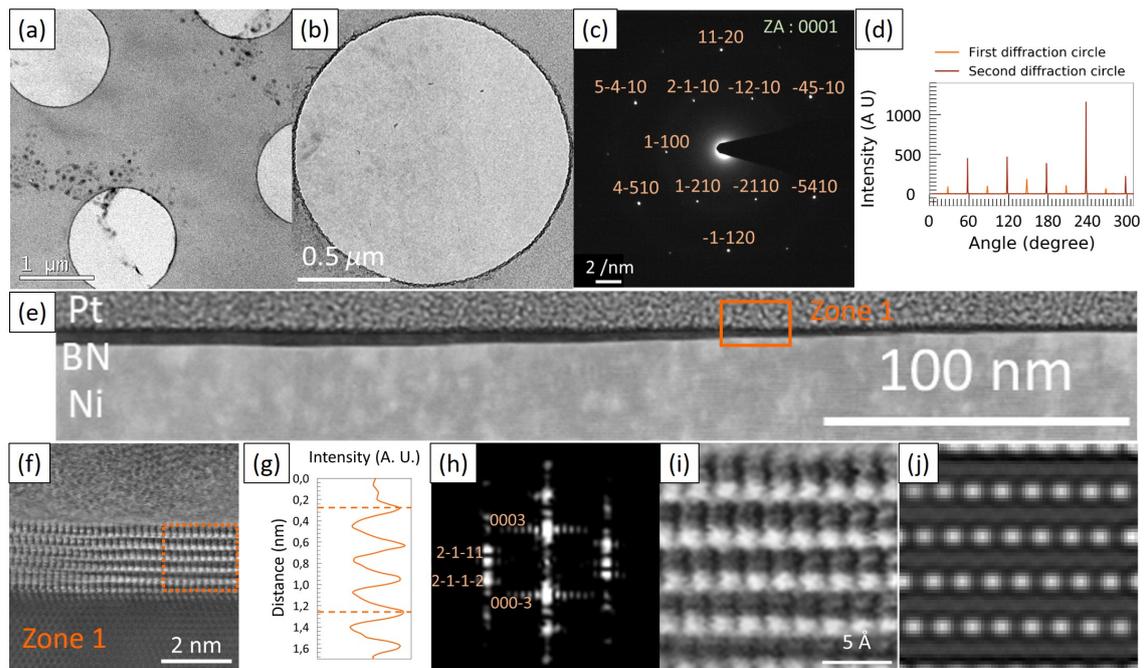


Figure IV.3 – (a) Image MET en champ clair du film de BN transféré sur grille MET- 200 kV. (b) Image MET du film suspendu, et (c) figure de diffraction d'électron en sélection d'aire de ce film suspendu - 200 kV. (d) Profil d'intensité des taches du premier cercle (orange) et du deuxième cercle (rouge) - 200 kV. (e) Image en STEM-HAADF à faible grandissement de la coupe - 300 kV. (f) Image en STEM bright field zoomée dans une zone typique - 300 kV. (g) Profil d'intensité le long des couches de BN et (h) FFT du film de BN de la zone entourée en pointillés oranges de l'image précédente - 300 kV. (i) Image en STEM bright field zoomée dans une zone typique et (j) simulation de l'image STEM dans les conditions d'acquisitions.

Pour confirmer l'empilement, nous avons réalisé une coupe transverse de cet échantillon, au niveau d'un domaine triangulaire. Une image STEM en champ sombre à faible grandissement de la lame est présentée en Figure IV.3e. La surface du nickel présente des dénivellations. Hors du domaine triangulaire, le film de BN, visible comme une couche sombre sur le nickel, est continu et conforme au nickel, mais très inhomogène en épaisseur, entre 0.9 et 3.3 nm. Une image haute résolution d'une zone hors du domaine triangulaires est présentée en Figure IV.3f. Les couches de BN sont régulièrement empilées, avec un écart inter-couche de 0.32 nm (Figure IV.3g), ce qui correspond à l'écart pour du BN hybridé sp^2 [25]. La transformée de Fourier (FFT) de la zone encadrée sur cette image est présentée en Figure IV.3h. La simulation de figures de diffraction de référence des empilements AA', AB et ABC au Chapitre I nous permet de l'indexer et d'identifier que l'empilement est de type ABC à l'échelle de la zone analysée ($2 * 2 \text{ nm}^2$). Les taches supplémentaires peuvent être attribuées à un facteur géométrique du film.

La coupe a été réalisée sur une zone comprenant un domaine triangulaire, dont une image en STEM en champ clair est présentée en Figure IV.4a. A cet endroit, le nickel forme un creux d'une profondeur de 11 nm, rempli de BN. L'épaisseur maximum de BN dans cette zone est de 22 nm, les couches de BN sont régulièrement empilées (Figure IV.4b), avec un écart intercouche de 0.32 nm (Figure IV.4c). La transformée de Fourier (FFT) de la zone encadrée sur l'image en Figure IV.4b est présentée en Figure IV.4d. L'indexation de cette figure de diffraction ainsi

que la simulation de l'image STEM champ clair haute résolution présentée en Figure IV.4e (Figure IV.4f), démontre un empilement ABC dans la zone étudiée, ce qui est cohérent avec les calculs théoriques présentés au Chapitre III, paragraphe III.2.2. Les domaines triangulaires semblent donc correspondre à des creux dans le nickel, d'origine inconnue, qui ont été remplis de BN.

Enfin, sur l'image Figure IV.4b, une zone non résolue de 0.5 nm d'épaisseur est visible, dont la nature (disparité d'épaisseur dans la coupe transverse, BN amorphe...) n'a pas pu être identifiée.

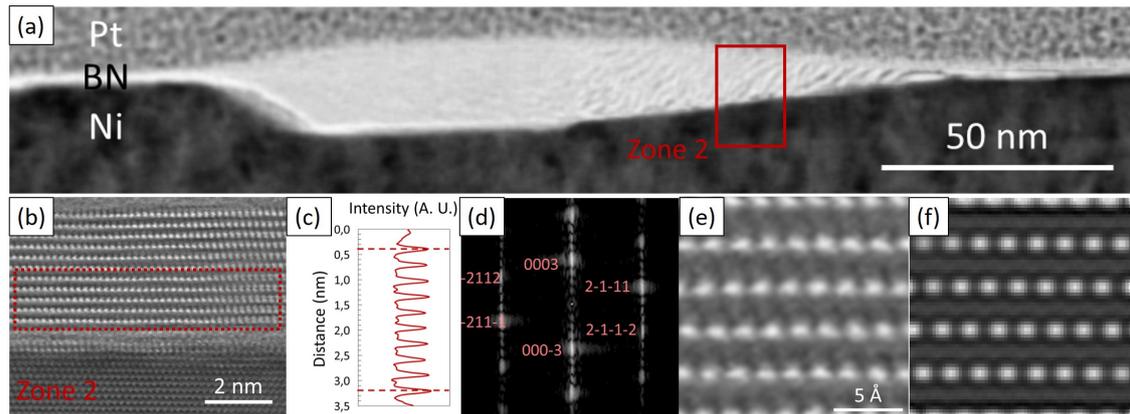


Figure IV.4 – (a) Image en STEM champ clair à faible grandissement de la zone de la coupe correspondant au domaine triangulaire- 300 kV. (b) Image en STEM bright field zoomée dans le domaine triangulaire. (c) Profil d'intensité le long des couches de BN. (d) FFT du film de BN de la zone entourée en pointillés rouges - 300 kV. (e) Image en STEM bright field zoomée dans une zone typique et (f) simulation de l'image STEM dans les conditions d'acquisitions.

IV.2.3 Caractérisation après transfert sur SiO₂/Si

Pour analyser son homogénéité à l'échelle centimétrique, le film est également transféré par voie liquide sur SiO₂/Si. Une image au microscope optique du film de BN transféré sur SiO₂/Si est présentée en Figure IV.5a. Le contour du film est identifié en pointillés noirs. Le film transféré couvre une large zone de 6 x 10 mm environ. A plus fort grandissement, les contrastes observés correspondent aux domaines triangulaires observés en MEB sous la forme de surépaisseur (Figure IV.5b).

Nous avons également fait des mesures par spectroscopie Raman sur le film transféré sur SiO₂/Si. Un spectre Raman typique, obtenu avec une longueur d'onde de 473 nm, 30 secondes d'exposition et 14.5 mW de puissance est présenté en Figure IV.5c. Sur ce spectre sont observés trois pics à 820, 981 et 1370 cm⁻¹. Comme au chapitre précédent, les deux premiers sont attribués au substrat de SiO₂. Le pic A₁, caractéristique des vibrations hors du plan du BN rhomboédrique et attendu autour de 790 cm⁻¹, n'est pas visible. Le pic E_{2g} caractéristique des vibrations dans le plan du BN, est bien observé à 1370 cm⁻¹.

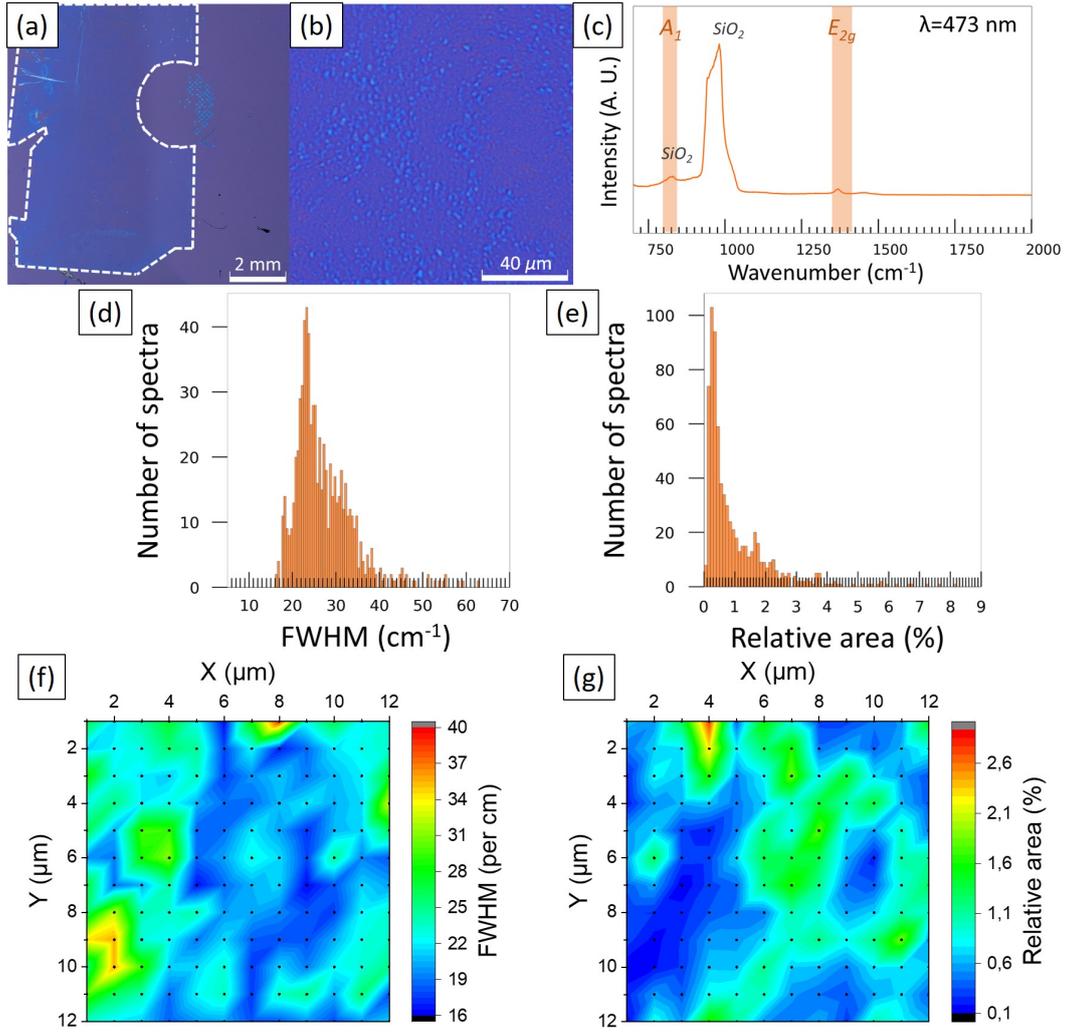


Figure IV.5 – (a) et (b) Images en microscopie optique à différents grossissements du film de BN transféré sur SiO₂/Si. (c) Spectre Raman typique du BN sur SiO₂/Si. Distribution sur 720 spectres (d) de la largeur à mi-hauteur et (e) de l'aire relative du pic E_{2g} du BN. Cartographie locale de 12 μm*12 μm (f) de la largeur à mi-hauteur et (g) de l'aire relative du pic E_{2g} du BN. Paramètres d'acquisition des spectres Raman : 473 nm, 14.5 mW, 30s, 2400 t/cm.

Cinq cartographies Raman ont été réalisées dans des zones différentes afin d'analyser l'homogénéité du BN localement et à l'échelle millimétrique. Le pic E_{2g} est observé pour tous les spectres acquis. Nous avons tracé pour les 720 spectres ainsi enregistrés les distributions de largeur à mi-hauteur et d'aire relative. Elles sont respectivement présentées en Figure IV.5d et Figure IV.5e. La position moyenne de ce pic est située à 1370 +/- 2 cm⁻¹, sa largeur à mi-hauteur moyenne est de 27 +/- 7 cm⁻¹ et son aire relative moyenne est de 1 +/- 1 %. Bien que la largeur à mi-hauteur moyenne du pic soit dans la moyenne pour du BN CVD, les distributions de largeur à mi-hauteur et l'aire du pic E_{2g} sont très larges, traduisant une inhomogénéité de la qualité et de l'épaisseur du film de BN à l'échelle millimétrique. Pour vérifier l'homogénéité du film à l'échelle micrométrique, nous avons tracé les cartographies de largeur à mi-hauteur et d'aire du pic E_{2g} en Figure IV.5f et Figure IV.5g. Ces cartographies montrent des disparités à l'échelle micrométrique, avec une variation de la largeur à mi-hauteur entre 16 et 38 cm⁻¹, et de l'aire relative entre 0.1 et 2.7 %. Les zones ayant la plus grande largeur à mi-hauteur

Raman correspondent aux zones dont l'aire relative est la plus faible, donc aux zones les plus fines de l'échantillon. L'ordre de grandeur spatial des variations sur la largeur à mi-hauteur et l'aire relative du pic E_{2g} est de quelques micromètres, ce qui correspond à la taille des domaines triangulaires. Le BN synthétisé est donc inhomogène à l'échelle micrométrique, sans doute à cause des domaines triangulaires composés de BN plus épais.

IV.2.4 Conclusion

Avec ce nouveau débitmètre sur un substrat de Ni(111)/YSZ/Si(111) avec 500 nm de nickel, nous synthétisons un film de BN continu et bien cristallisé, avec une épaisseur variable entre 0.9 et 22 nm, et une rugosité de 3.2 nm. La séquence d'empilement, là où elle a pu être déterminée, est ABC, en cohérence avec les prédictions théoriques pour cette gamme d'épaisseur. Des domaines triangulaires sont présents dans ce film, correspondant à des creux dans le nickel remplis de BN plus épais. L'origine de ces domaines est encore inconnue et ne sera pas discutée par la suite. L'échantillon présente des inhomogénéités en largeur à mi-hauteur et aire relative du pic E_{2g} Raman, avec des variations entre 16 et 63 cm^{-1} et 0.02 et 8.1 % respectivement, en partie dues à la présence des domaines triangulaires.

IV.3 Changement du gaz vecteur

A partir de ce nouvel échantillon de référence, nous avons cherché à connaître l'impact du changement du gaz vecteur sur le BN synthétisé. Pour cela, nous avons réalisé la synthèse à l'aide du mode "borazine diluée au N_2 " de notre bâti de dépôt (Chapitre I), sur un substrat de nickel identique à celui utilisé au paragraphe précédent, Ni(111)/YSZ/Si(111 avec 500 nm de Ni).

IV.3.1 Caractérisations sur nickel

Une image MEB à faible grandissement de l'échantillon après synthèse est présentée en Figure IV.6a. L'échantillon présente un contraste homogène, sans effet de bord apparent comme sur les autres échantillons. A l'échelle de la centaine de microns, l'échantillon est également homogène, sans domaines triangulaires visibles contrairement à l'échantillon de référence (Figure IV.6b, 5kV, SE). Des taches sombres, d'une densité d'environ 25 $/\mu\text{m}^2$ sont visibles à plus fort grandissement (Figure IV.6c).

Nous avons mesuré la rugosité de l'échantillon après synthèse par plusieurs mesures AFM à différents endroits de l'échantillon. La rugosité moyenne R_q mesurée sur des images de 400 μm^2 est de 3.9 nm. Une image typique de 9 μm^2 est présentée en Figure IV.6d. Sur cette image, des particules de même densité que les tâches observées au MEB sont visibles, qui seront analysées au MET. Des terrasses d'une hauteur d'environ 7 nm sont également visibles à l'AFM.

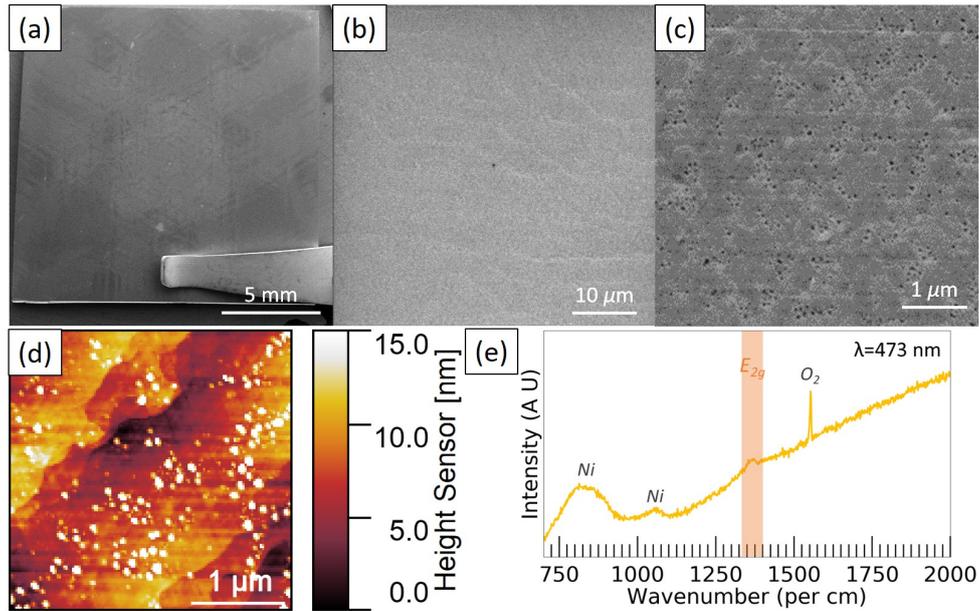


Figure IV.6 – (a), (b) et (c) Images MEB à différents grossissements de l'échantillon après synthèse - 5kV, SE. (d) Image AFM de la surface de l'échantillon, $9 \mu\text{m}^2$. (e) Spectre Raman typique de l'échantillon sur nickel - 473 nm, 14,5 mW, 300 s, 2400 t/cm.

Enfin, nous avons réalisé de la spectroscopie Raman sur nos échantillons juste après synthèse, sur le substrat de croissance de nickel, pour attester de la formation de BN hybridé sp^2 . Un spectre Raman typique est présenté en Figure IV.6e. Sur ce spectre, le pic E_{2g} caractéristique du BN hybridé sp^2 est visible à 1360 cm^{-1} , ainsi que des pics attribuables au substrat de nickel (à 825 et 1060 cm^{-1}) et à l'oxygène (à 1600 cm^{-1}). Le pic E_{2g} est fortement décalé par rapport à sa position théorique, ce qui témoigne d'un échauffement de l'échantillon lors de l'analyse [81]. Aucune autre condition d'acquisition ne permettait d'observer le pic à sa position théorique, ni d'obtenir un meilleur signal sur bruit.

IV.3.2 Caractérisation à l'échelle nanométrique

Afin d'analyser plus en détail la structure du film de BN synthétisé, nous l'avons transféré sur une grille de MET, par la technique de transfert par voie liquide. Des images MET du film transféré sont présentées en Figure IV.7a et Figure IV.7b. Le film présente un contraste homogène, attestant de sa continuité et de sa planéité à l'échelle micrométrique. Des particules, d'une taille environ 50 nm et d'une densité de $12 / \mu\text{m}^2$ sont présentes sur le film. Ces particules, probablement celles observées en MEB et AFM, sont encore des pollutions composées de silicium et d'oxygène, provenant du substrat ou du suscepteur. Une figure de diffraction typique indexée est présentée en Figure IV.7c. Elle présente les réflexions attendues pour du BN hybridé sp^2 dans le plan basal. Les distances du réseau calculées à partir de cette figure de diffraction sont $a=2.22 \text{ \AA}$ et $b=1,28 \text{ \AA}$. Elles sont très proches de celles du réseau du BN hybridé sp^2 , qui sont de 2.16 \AA et 1.25 \AA , [25, 521]. Les réflexions sont bien ponctuelles, ce qui atteste de l'unicité de l'orientation cristalline de la structure des feuillets dans leur plan et entre les feuillets sur l'aire sélectionnée. Les profils d'intensité des deux premiers cercles de taches sont tracés grâce à l'outil DiffTools, et présentés en Figure IV.7d. L'intensité des taches du premier cercle est plus

élevée que celle du deuxième. L'empilement du film est donc *a priori* un empilement AA', ce qui contraste avec les empilements obtenus jusqu'à présent.

Pour confirmer l'empilement obtenu, nous avons réalisé une coupe transverse de l'échantillon par FIB (voir Chapitre I). Une image à faible grandissement de la coupe est présentée en Figure IV.7e. Le film de BN, visible comme une couche sombre sur le nickel, est homogène en épaisseur. Un zoom sur une zone du film de BN est présenté en Figure IV.7f. Le film de BN mesure entre deux et trois couches. Les couches de BN sont régulièrement empilées, avec un écart inter-couche de 0.32 nm (Figure IV.7g), ce qui correspond à l'écart pour du BN hybridé sp^2 [25]. Une image haute résolution d'une zone typique, ainsi que la simulation de l'image par le logiciel *Prismatic* et les potentiels atomiques utilisés pour la simulation sont présentés en Figures IV.7h à IV.7j. L'empilement du BN dans cette zone est un empilement AA', donc du h-BN. Ce résultat est cohérent avec les calculs théoriques présentés au Chapitre III, paragraphe III.2.2, qui montrent que les trois empilements ont la même énergie de formation théorique.

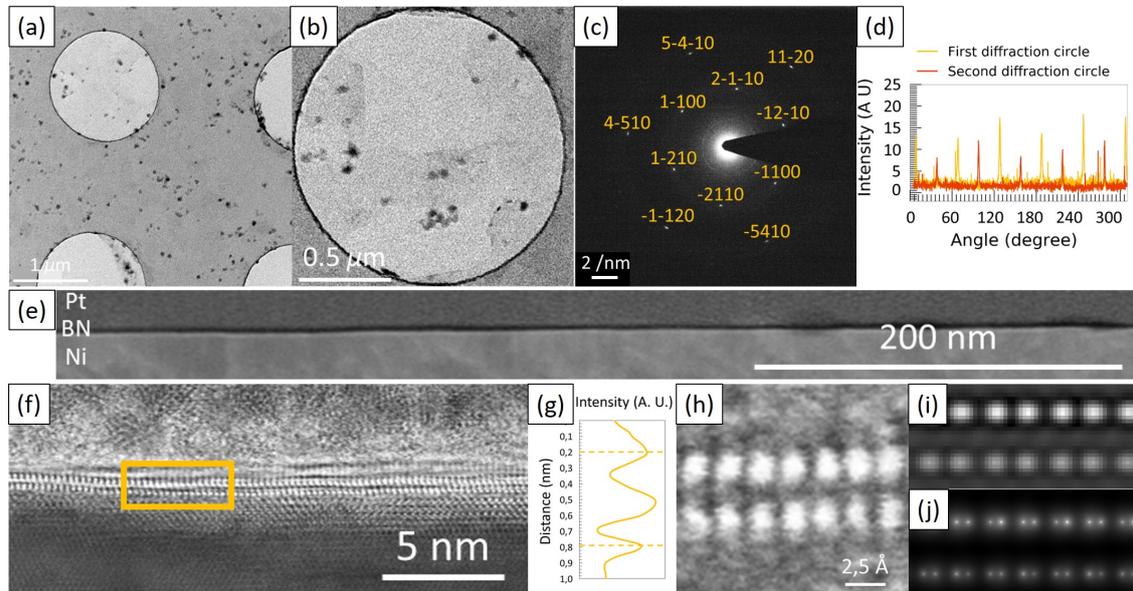


Figure IV.7 – (a) Image MET en champ clair du film de BN transféré grille MET - 200 kV. (b) Image MET du film suspendu, et (c) figure de diffraction d'électrons en sélection d'aire de ce film suspendu - 200 kV. (d) Profil d'intensité des taches du premier cercle (jaune) et du deuxième cercle (orange) - 200 kV. (e) Image en STEM-HAADF à faible grandissement de la coupe - 300 kV. (f) Image en STEM bright field du film de BN - 300 kV. (g) Profil d'intensité le long des couches de BN dans le rectangle jaune - 300 kV. (h) Image en STEM bright field zoomée dans une zone typique, (i) simulation de l'image STEM zoomée dans nos conditions d'acquisition et (j) potentiels atomiques utilisés pour la simulation - 300 kV.

IV.3.3 Caractérisation après transfert sur SiO_2/Si

Nous avons également analysé l'homogénéité du film une fois transféré sur SiO_2/Si . L'image optique présentée en Figure IV.8a que le film, dont le contour est détourné en pointillés noirs, couvre une large zone de 6 x 15 mm environ. Des plis dus au transfert sont visibles à cette échelle. Le contraste est homogène, indiquant une homogénéité d'épaisseur à l'échelle centimétrique. Une image typique à plus fort grandissement est présentée en Figure IV.8b. Il n'y a pas

d'inhomogénéités visibles non plus à cette échelle.

Nous avons également fait des mesures par spectroscopie Raman sur le film transféré sur SiO_2/Si . Un spectre Raman typique, obtenu avec une longueur d'onde de 473 nm, 30 secondes d'exposition et 14.5 mW de puissance est présenté en Figure IV.8c. Sur ce spectre sont observés trois pics à 820, 981 et 1367 cm^{-1} . Les deux premiers sont attribués au substrat de SiO_2 . Le pic A_1 à 790 cm^{-1} n'est pas actif pour le h-BN et donc pas attendu. Le pic E_{2g} caractéristique des vibrations dans le plan du BN, est bien observé à 1367 cm^{-1} .

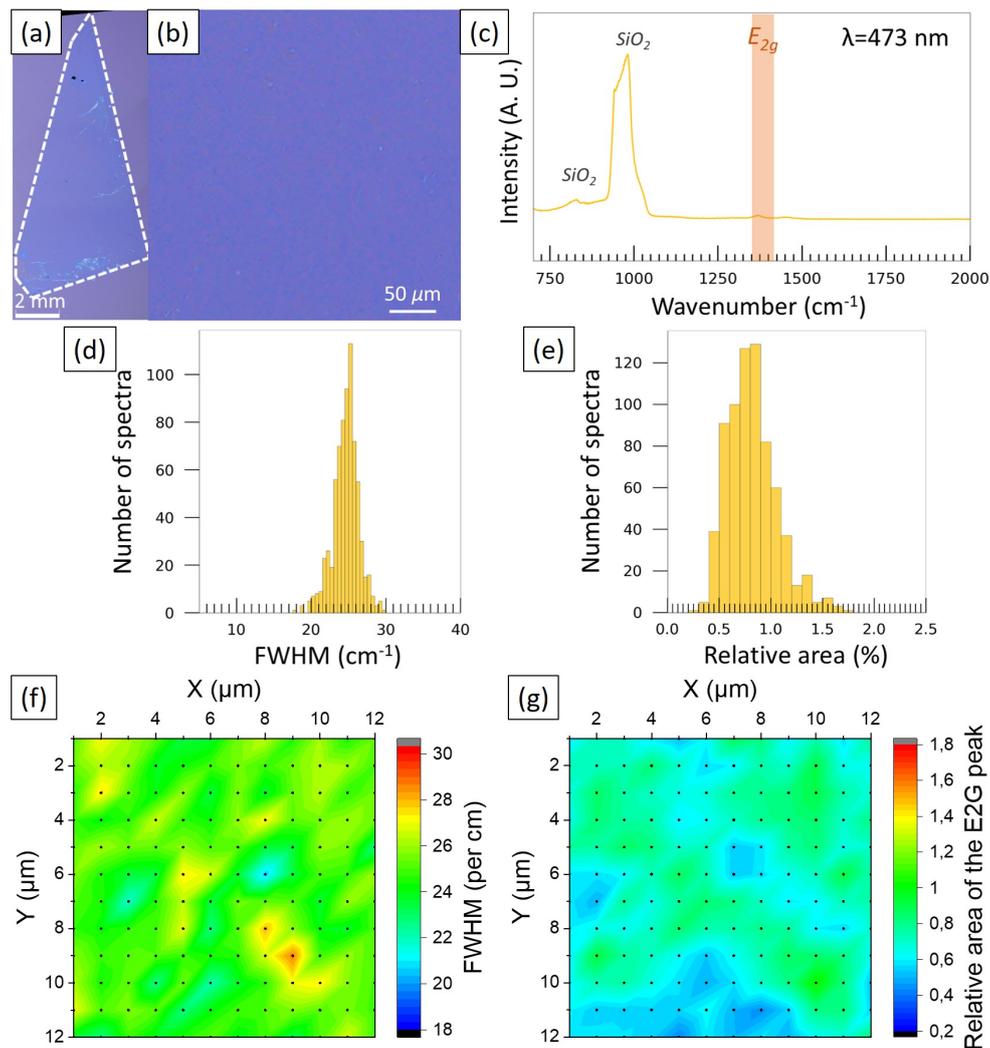


Figure IV.8 – (a) et (b) Images en microscopie optique à différents grossissements du film de BN transféré sur SiO_2/Si . (c) Spectre Raman typique du BN sur SiO_2/Si . Distribution sur 720 spectres (d) de la largeur à mi-hauteur et (e) de l'aire relative du pic E_{2g} du BN. Cartographie locale (f) de la largeur à mi-hauteur et (g) de l'aire relative du pic E_{2g} du BN. Paramètres d'acquisition des spectres Raman : 473 nm, 14.5 mW, 30s, 2500 t/cm.

Cinq cartographies Raman ont été réalisées dans des endroits différents afin d'analyser l'homogénéité du BN en spectroscopie Raman localement et à l'échelle millimétrique. Le pic E_{2g} est observé pour tous les spectres acquis. Nous avons tracé les distributions sur les 720 spectres sa largeur à mi-hauteur et son aire relative. Elles sont respectivement présentées en Figure IV.8d et Figure IV.8e. La position moyenne de ce pic est située à 1367 ± 1 cm^{-1} , sa largeur à mi-hauteur

moyenne est de $25 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et son aire relative moyenne est de $0.8 \pm 0.2 \%$. Les deux distributions sont gaussiennes et fines, traduisant une homogénéité de la qualité et de l'épaisseur du film de BN à l'échelle millimétrique. Pour vérifier l'homogénéité du film à l'échelle micrométrique, nous avons tracé les cartographies de largeur à mi-hauteur et d'aire du pic E_{2g} en Figure IV.8f et Figure IV.8g. Ces cartographies montrent quelques disparités à l'échelle micrométrique, avec une variation de la largeur à mi-hauteur entre 20 et 28 cm^{-1} , et de l'aire relative entre 0.4 et 1.0 %. Ces inhomogénéités ressemblent aux terrasses observées avant transfert en MEB. Le BN synthétisé est donc inhomogène à l'échelle micrométrique, mais il est beaucoup plus homogène que l'échantillon de référence.

IV.3.4 Conclusion

La synthèse sur un substrat de Ni(111)/YSZ/Si(111) avec 500 nm de nickel et de la borazine diluée produit un film de BN continu et bien cristallisé, avec une épaisseur variable entre 0.6 et 0.9 nm, et une rugosité de 3.9 nm. La séquence d'empilement est AA'. L'échantillon présente une largeur à mi-hauteur Raman et une aire relative homogène, avec des moyennes à 25 cm^{-1} et 0.8 % respectivement. Le film de BN est plus fin que celui obtenu avec la borazine non diluée, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans la littérature sur l'effet de la quantité de précurseur sur la synthèse de BN [85, 289, 372, 376, 384, 385].

IV.4 Changement de l'épaisseur de nickel

Nous avons ensuite cherché à connaître l'impact du changement de l'épaisseur de nickel sur le BN synthétisé. Pour cela, nous avons réalisé la synthèse à l'aide du mode "borazine diluée au N_2 " de notre bâti de dépôt (Chapitre I), sur un substrat de nickel de 800 nm de nickel.

IV.4.1 Caractérisations sur nickel

Une image en champ large de l'échantillon après synthèse est présentée en Figure IV.9a. L'échantillon présente un contraste homogène. A l'échelle de la centaine de microns, l'échantillon est également homogène, sans triangles visibles contrairement à l'échantillon de référence (Figure IV.9b, 5kV, SE). A plus fort grandissement, des terrasses sont visibles sur la surface de l'échantillon (Figure IV.9c, 5kV, SE).

Pour analyser plus en détails la topographie de surface, nous avons réalisé plusieurs cartographies AFM. La rugosité moyenne R_q mesurée sur des images de $400 \mu\text{m}^2$ est de 2.0 nm, ce qui est bien plus faible que l'échantillon synthétisé sur Ni(111) 500 nm. Une image typique de $9 \mu\text{m}^2$ est présentée en Figure IV.9d. Les terrasses, d'une hauteur entre 2 et 8 nm sont visibles à l'AFM.

Enfin, nous avons réalisé de la spectroscopie Raman sur nos échantillons juste après synthèse, sur le substrat de croissance de nickel, pour attester de la formation de BN hybridé sp^2 . Un spectre Raman typique est présenté en Figure IV.9e. Sur ce spectre, le pic E_{2g} caractéristique du BN hybridé sp^2 est visible à 1362 cm^{-1} , ainsi que des pics attribuables aux substrats de

nickel. Le pic E_{2g} est fortement décalé par rapport à sa position théorique, ce qui témoigne d'un échauffement de l'échantillon lors de l'analyse [81].

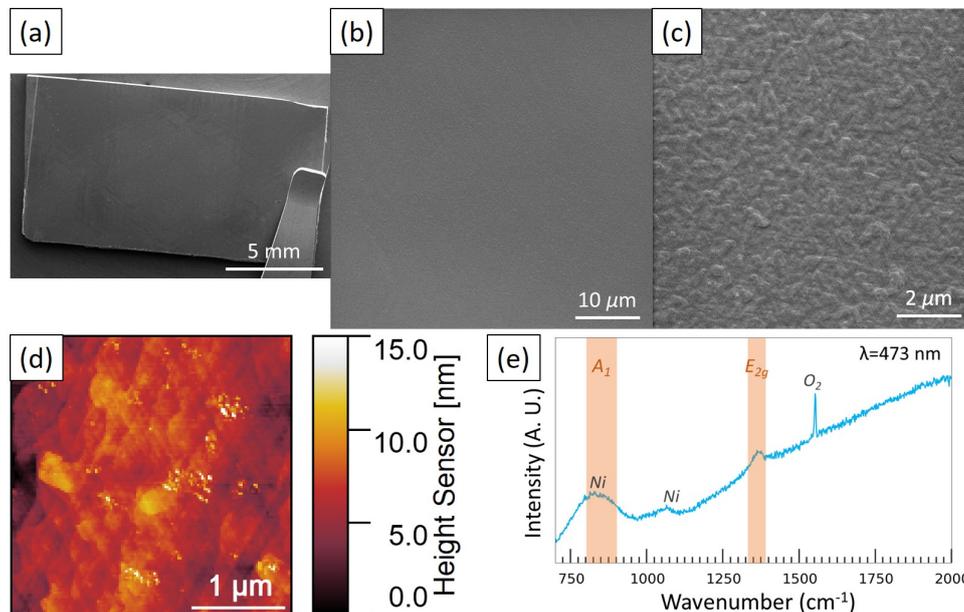


Figure IV.9 – (a), (b) et (c) Images MEB à différent grossissements de l'échantillon après synthèse - 5kV, SE. (d) Image AFM de la surface de l'échantillon, $9 \mu\text{m}^2$. (e) Spectre Raman typique de l'échantillon sur nickel - 473 nm, 14,5 mW, 300 s, 2400 t/cm.

IV.4.2 Caractérisation à l'échelle nanométrique

Comme pour les autres échantillons, nous avons transféré l'échantillon sur une grille de MET, par la technique de transfert par voie liquide/PMMA pour analyser sa structure. Une image MET du film transféré est présentée en Figure IV.10a. Le film présente un léger contraste en dôme, pouvant témoigner de différence d'épaisseur à l'échelle micrométrique. Il est néanmoins continu, comme visible sur l'image zoomée en Figure IV.10b. Une figure de diffraction typique indexée est présentée en Figure IV.10c, montre les réflexions attendues dans le plan basal pour du BN hybridé sp^2 . Les distances du réseau calculées à partir de cette figure de diffraction sont $a=2.16 \text{ \AA}$ et $b=1.25 \text{ \AA}$. Elles sont identiques à celles du réseau du BN hybridé sp^2 , qui sont de 2.16 \AA and 1.25 \AA , [25, 521]. Les réflexions sont bien ponctuelles, ce qui atteste de l'unicité de l'orientation cristalline de la structure des feuillets dans leur plan et entre les feuillets sur l'aire sélectionnée. Les profils d'intensité des deux premiers cercles de tâches sont tracés grâce à l'outil DiffTools, et présentés en Figure IV.10d. L'intensité des taches du premier cercle est légèrement plus faible que celle du deuxième. L'empilement du film est donc a priori un empilement AB ou ABC.

Pour confirmer l'empilement obtenu, nous avons réalisé une coupe transverse de l'échantillon par FIB (voir Chapitre I). Une image à faible grossissement de la coupe est présentée en Figure IV.10e. Le film de BN, visible comme une couche sombre sur le nickel, est homogène en épaisseur. Un zoom sur une zone du film de BN est présenté en Figure IV.10f. Le film de BN mesure entre quatre et six couches. Les couches de BN sont régulièrement empilées, avec un écart inter-couche de 0.32 nm (Figure IV.10g), comme attendu pour du BN hybridé sp^2 [25].

Une image haute résolution d'une zone typique, ainsi que sa transformée de Fourier indexée (FFT) sont présentées en Figure IV.10h et i. L'empilement du BN dans cette zone est un empilement ABC, donc du r-BN. Ce résultat est cohérent avec les calculs théoriques présentés au Chapitre III, paragraphe III.2.2. Il y a également une couche non résolue entre le film de BN et le nickel, d'une épaisseur de 0.5 nm, dont l'origine n'a pas pu être déterminée.

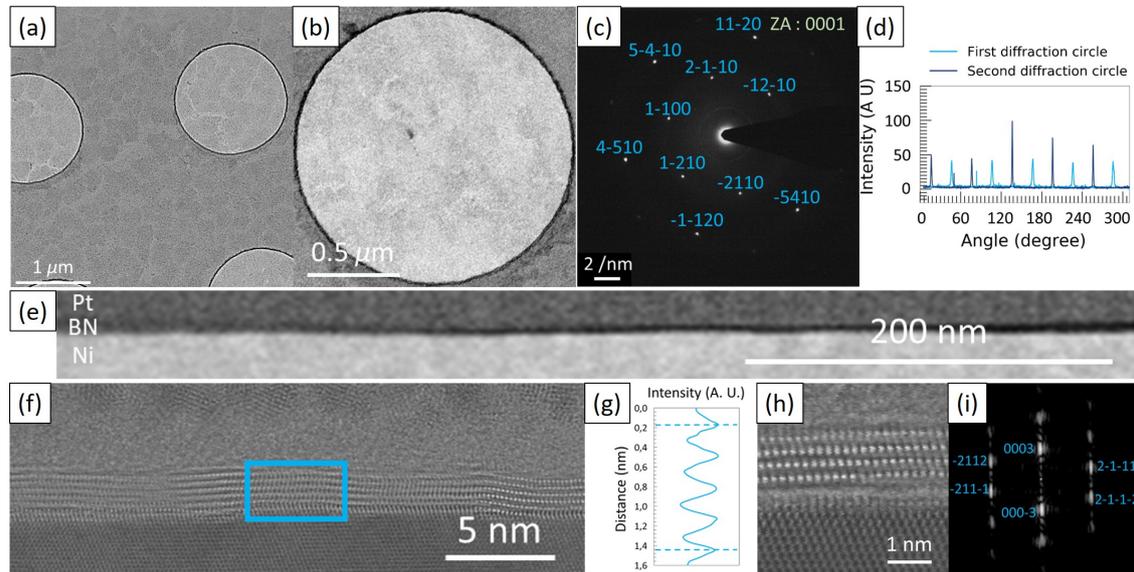


Figure IV.10 – (a) Image MET en champ clair du film de BN transféré sur grille de MET. (b) Image MET du film suspendu, et (c) figure de diffraction d'électron en sélection d'aire de ce film suspendu. (d) Profil d'intensité des taches du premier cercle (bleu clair) et du deuxième cercle (bleu foncé). (e) Image en STEM-HAADF à faible grandissement de la coupe - 300 kV. (f) Image en STEM bright field du film de BN - 300 kV. (g) Profil d'intensité le long des couches de BN dans le rectangle bleu - 300 kV. (h) Image en STEM bright field zoomée dans une zone typique et (i) FFT du film de BN associée - 300 kV.

IV.4.3 Caractérisation après transfert sur SiO₂/Si

Une image au microscope optique du film de BN transféré sur SiO₂/Si est présentée en Figure IV.11a. Le contour du film est identifié pointillés noirs. Le film transféré couvre une large zone de 4 x 6 mm environ. Quelques surépaisseurs sont visibles en bord de film. En dehors de ces zones, le contraste est homogène, indiquant une homogénéité d'épaisseur à l'échelle centimétrique. Une image typique à plus fort grandissement est présentée en Figure IV.11b. Il n'y a pas d'inhomogénéités visibles à cette échelle.

Nous avons également fait des mesures par spectroscopie Raman sur le film transféré sur SiO₂/Si. Un spectre Raman typique, obtenu avec une longueur d'onde de 473 nm, 30 secondes d'exposition et 14.5 mW de puissance est présenté en Figure IV.11c. Sur ce spectre sont observés trois pics à 820, 981 et 1368 cm⁻¹. Comme au chapitre précédent, les deux premiers sont attribués au substrat de SiO₂. Le pic E_{2g} caractéristique des vibrations dans le plan du BN, est bien observé à 1368 cm⁻¹.

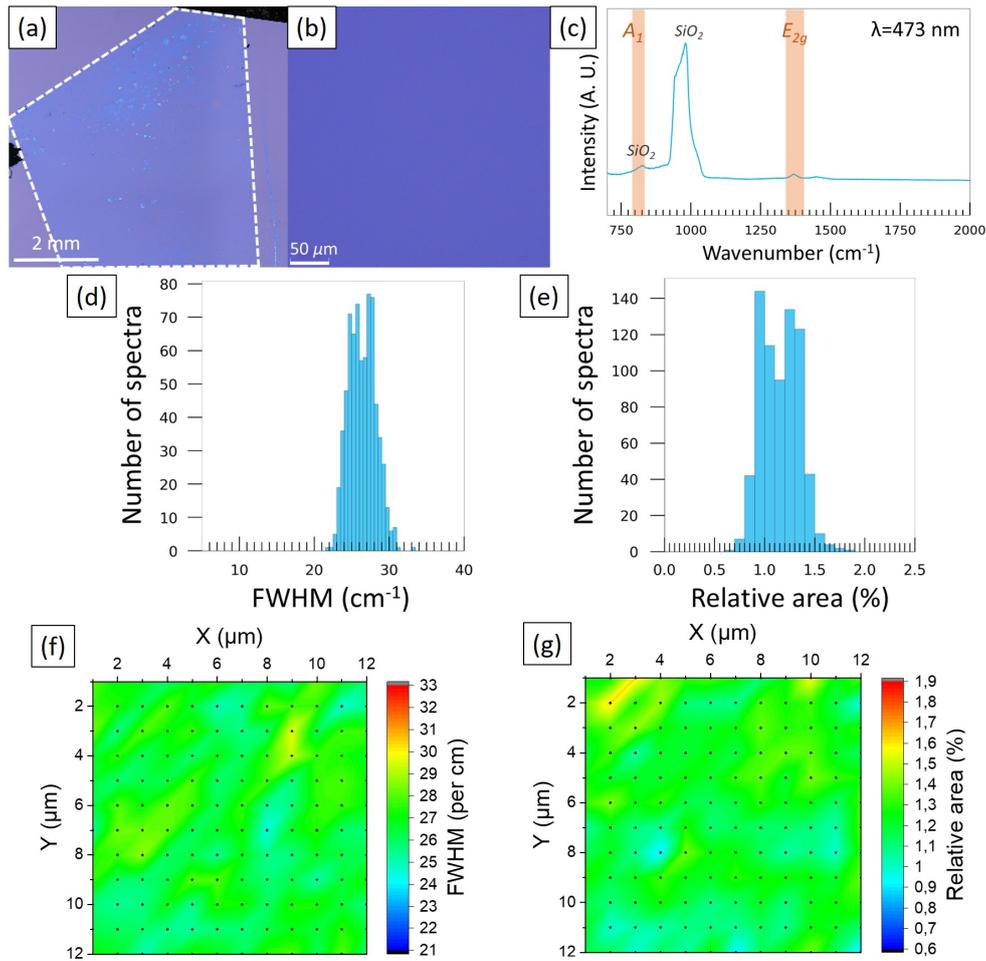


Figure IV.11 – (a) et (b) Images en microscopie optique à différents grossissements du film de BN transféré sur SiO₂/Si. (c) Spectre Raman typique du BN sur SiO₂/Si. Distribution sur 720 spectres (d) de la largeur à mi-hauteur et (e) de l'aire relative du pic E_{2g} du BN. Cartographie locale (f) de la largeur à mi-hauteur et (g) de l'aire relative du pic E_{2g} du BN. Paramètres d'acquisition des spectres Raman : 473 nm, 14.5 mW, 30s, 2500 t/cm.

Cinq cartographies Raman ont été réalisées dans des endroits différents afin d'analyser l'homogénéité du BN en spectroscopie Raman localement et à l'échelle millimétrique. Le pic E_{2g} est observé pour tous les spectres acquis. Nous avons tracé les distributions sur les 720 spectres sa largeur à mi-hauteur et son aire relative. Elles sont respectivement présentées en Figure IV.8d et Figure IV.8e. La position moyenne de ce pic est situé à 1368.6 +/-0.4 cm⁻¹, sa largeur à mi-hauteur moyenne est de 26 +/-2 cm⁻¹ et son aire relative moyenne est de 1.1 +/- 0.2 %. Les deux distributions sont gaussiennes et fines, traduisant une homogénéité de la qualité et de l'épaisseur du film de BN à l'échelle millimétrique. Pour vérifier l'homogénéité du film à l'échelle micrométrique, nous avons tracé les cartographies de largeur à mi-hauteur et d'aire du pic E_{2g} en Figure IV.8f et Figure IV.8g. Ces cartographies montrent quelques disparités à l'échelle micrométrique, avec une variation de la largeur à mi-hauteur entre 24 et 30 cm⁻¹, et de l'aire relative entre 0.8 et 1.6 %. Ces inhomogénéités ressemblent aux terrasses observées avant transfert en MEB. Le BN synthétisé est donc légèrement inhomogène à l'échelle micrométrique, mais il est beaucoup plus homogène que l'échantillon de référence et que l'échantillon synthétisé sur Ni(111) 500 nm.

IV.4.4 Conclusion

La synthèse sur un substrat de Ni(111)/YSZ/Si(111) avec 800 nm de nickel et de la borazine diluée produit un film de BN continu et bien cristallisé, avec une épaisseur variable entre 1.2 et 1.8 nm, et une rugosité de 2.0 nm. La séquence d'empilement est ABC. L'échantillon présente une largeur à mi-hauteur Raman et une aire relative homogène, avec des moyennes à 26 cm^{-1} et 1.1 % respectivement. Réaliser la synthèse sur un substrat plus épais donne donc un film homogène, plus épais que la synthèse sur un substrat de nickel plus fin.

IV.5 Discussion sur l'impact des paramètres de synthèse

IV.5.1 Contrôle de l'épaisseur

En changeant le gaz vecteur et l'épaisseur du nickel, nous avons obtenu des films de BN de 3 épaisseurs différentes (3.3, 1.2 et 0.6 nm). Le film le plus épais, obtenu avec de la borazine non diluée, n'est pas homogène, et présente en surépaisseur des domaines de BN triangulaires, alors que les deux autres, obtenus avec de la borazine diluée, sont plus homogènes. Les deux films les plus épais sont du r-BN, alors que le plus fin est du h-BN. Les calculs réalisés par L. Sponza et présentés au paragraphe III.2.2 ne permettent pas d'expliquer cette différence d'empilement. Il Les deux plus fins ont une largeur à mi-hauteur proche de 25 cm^{-1} , alors qu'elle est proche de 35 cm^{-1} pour le plus épais. Aucune différence n'a pu être quantifiée en terme de cristallinité par diffraction en MET entre ces échantillons pour comprendre l'origine de la différence de largeur à mi-hauteur vue en Raman.

IV.5.2 Mécanisme de croissance

Les calculs thermodynamique effectués par L. Sponza (paragraphe III.2.2), ainsi que le fait que l'on obtienne des empilements différents pour des conditions de synthèse proches atteste que le substrat ne contraint pas l'empilement de BN obtenu. Par la suite, il serait intéressant de pouvoir obtenir l'empilement des films obtenus de manière plus quantitative, pour comprendre quels paramètres impactent la phase de BN obtenue. Cette information est importante pour comprendre le mécanisme de croissance de nos couches de BN.

En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre B, il n'y a pas de consensus autour du mécanisme de croissance du BN sur nickel. Deux mécanismes possibles ont été identifiés : la diffusion en surface et en volume des précurseurs dans le nickel et la croissance à chaud du BN, ou la diffusion en volume des précurseurs et la croissance par précipitation au refroidissement. Pour différencier les deux mécanismes, plusieurs leviers existent : le réservoir de bore et d'azote, via la quantité de précurseur injecté et l'épaisseur du substrat, et la vitesse de refroidissement. Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de l'épaisseur du nickel dans les conditions de borazine diluée. Nous avons obtenu du BN plus fin sur le substrat de nickel de 500 nm que sur le nickel de 800 nm. Si on envisage un mécanisme de croissance à chaud, le volume du substrat n'agit pas sur l'épaisseur du BN synthétisé, ou bien l'utilisation d'un substrat plus épais entraîne la synthèse d'un film plus fin de BN, car les précurseurs se diluent davantage dans le volume du substrat,

et ne sont plus disponibles pour la croissance au delà d'une longueur de diffusion critique. Dans le cas de la croissance par précipitation au refroidissement, augmenter l'épaisseur du substrat permettrait d'augmenter la taille du réservoir de précurseur disponible, et donc l'épaisseur du BN obtenu. Ce second mécanisme correspond à nos observations. Cela met en évidence un effet réservoir du substrat. Cela devra être confirmé par l'étude d'épaisseurs supplémentaires de nickel, pour mettre en évidence les longueurs de diffusion des précurseurs dans le nickel. L'étude de la diffusion du bore et de l'azote dans le nickel d'un point de vue théorique devra être approfondie.

Par ailleurs, il est possible qu'un changement dans les conditions de synthèse (par exemple un changement de quantité de précurseur injecté) change le mécanisme de synthèse : par exemple, lorsque la pression augmente, le mécanisme de synthèse du BN sur nickel passe d'une réaction limitée à la surface à un autre mécanisme qui donne du BN multicouches. Il faudra donc vérifier que cet effet du substrat est toujours présent lorsqu'on modifie les autres paramètres de synthèse tels que la pression et la quantité de borazine injectée, et qu'il n'y a pas de transition vers un autre mécanisme de synthèse, comme c'est par exemple le cas pour la synthèse de BN par MOCVD sur Al_2O_3 (Chapitre B, paragraphe B.3.1.2). Pour modifier la quantité de borazine de manière plus précise que juste en la diluant, nous pourrions jouer sur la température de la borazine plutôt que son flux, ce qui permettra d'être plus reproductible.

Une autre solution pour étudier le mécanisme de synthèse du BN est de modifier la vitesse de refroidissement utilisée. Il faut toutefois être attentif à injecter suffisamment de précurseurs pour voir un effet : si la synthèse est limitée par la quantité de précurseur envoyée, alors aucun impact de la vitesse de refroidissement ne sera visible. Il faudra également prêter attention à la cristallisation de la couche lorsque la vitesse de refroidissement augmente : si le BN est synthétisé par précipitation au refroidissement, il peut ne pas avoir le temps de cristalliser si le refroidissement est trop rapide. Nous avons essayé de modifier cette vitesse de refroidissement, mais les échantillons ont été contaminés au SiO et les résultats n'étaient pas interprétables.

Enfin, sur plusieurs échantillons, nous observons une zone non résolue sur les images STEM entre le film de BN et de nickel. Cette zone peut être une couche amorphe de BN, ce qui expliquerait les largeurs à mi-hauteur importantes en Raman, ou des inhomogénéités d'épaisseur dans la coupe transverse. Par la suite, cette zone devra être analysée plus en détail pour comprendre sa nature, car elle peut apporter des informations sur l'interprétation des résultats Raman et le mécanisme de synthèse, notamment si celui-ci survient par précipitation au refroidissement.

IV.6 Synthèse de BN basse température

IV.6.1 Problématique

Le procédé de synthèse décrit jusque-là peut poser plusieurs questions en vue de son industrialisation.

La première problématique, soulevée lors de la modification des conditions de synthèse, est la gestion du flux de borazine. En effet, les débitmètres actuellement utilisés ne sont pas calibrés

pour la borazine, et il est donc difficile d'estimer la quantité exacte de borazine envoyée dans la chambre pendant la synthèse. Cela est encore plus vrai dans le cas où la borazine est diluée par de l'azote.

La deuxième problématique est liée à l'encrassement de la chambre lors du dépôt. En effet la borazine absorbe les ondes dans l'infrarouge. [448]. Cela entraîne une polymérisation de la borazine, en particulier sur le hublot séparant les lampes de la chambre, donc un encrassement de la chambre. Cet encrassement est bien visible en comparant les images du hublot avant synthèse et après plusieurs synthèses haute température en Figure IV.12a et Figure IV.12b. Sur cette dernière, le dépôt laiteux est un dépôt de BN déposé au cours des synthèses. Ce dépôt peut être nettoyé par un bain dans de l'acide nitrique. Ce n'est toutefois pas envisageable dans le cadre d'un processus de synthèse à l'échelle industrielle.

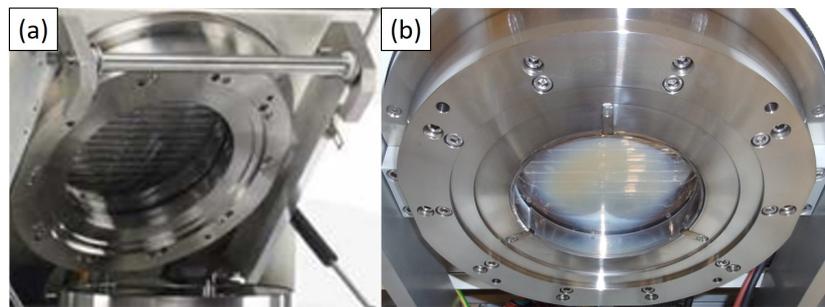


Figure IV.12 – Photos du hublot en quartz séparant les lampes de la chambre (a) avant utilisation, (b) après plusieurs synthèses de BN.

En concertation avec Annealsys, nous avons donc exploré dans cette thèse une autre approche du procédé de synthèse, avec une séparation des étapes de décomposition de la borazine et de synthèse du BN. Cette approche a été explorée dans la littérature notamment par Shi *et al.* pour la synthèse sur nickel polycristallin [384], et sur ruthénium, Ir(111) et Cu(111) par Sutter *et al.*, Orlando *et al.* et Basu *et al.* [208, 266, 542]. Nous avons choisi nos conditions de synthèse à partir de ces articles et de notre réflexion personnelle.

IV.6.2 Choix des conditions de synthèse

Pour mieux contrôler la quantité de borazine introduite dans la chambre, nous avons décidé de remplir la chambre depuis la pression de base jusqu'à une pression consigne avec un mélange borazine/argon (1/1 en débit). Puis, le pompage et l'injection de gaz sont suspendus pour le recuit permettant la décomposition de la borazine.

Afin que le BN ne se forme pas sur les parois de la chambre, il faut séparer les étapes de décomposition de la borazine et de synthèse du BN. L'idée est de réaliser la décomposition de la borazine sur le nickel à l'aide d'un recuit à une température basse, puis de recuire l'échantillon à plus haute température sans borazine pour former le BN. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur l'effet catalytique du nickel vis à vis de la décomposition de la borazine. En effet, sur nickel la borazine commence à se décomposer dès la température ambiante et jusqu'à 325 °C environ [226], en formant du BN défectueux (Chapitre B, paragraphe B.1.4). Ce BN commence

à être converti en BN bien cristallin à partir de 325 °C [226]. Sur les substrats non catalytiques (dont les quartzeries font partie), la borazine commence à polymériser à 70 °C, mais ne réticule qu'à partir de 400 °C et ne forme du BN qu'à 1200 °C [230–233]. Il existe donc une plage de température, entre 325 et 400 °C pour laquelle la borazine sera complètement décomposée sur nickel, mais encore peu polymérisée sur les quartzeries. Cette analyse nous a conduit à choisir pour le recuit de décomposition une température de 380 °C.

Dans la littérature, un recuit de cristallisation est souvent effectué après une synthèse par ALD ou CVD pour améliorer la cristallinité du BN. Shi *et al.*, après avoir exposé le nickel à la borazine à 400 °C, effectue un recuit à 1000 °C pendant une heure. Park *et al.*, après avoir spincoaté du polyborazilène sur du nickel, recuisent le tout à 1025 °C pour former du BN. Les autres articles effectuant un recuit de BN sur un substrat métallique pour l'améliorer travaillent à des températures comprises entre 430 et 1000 °C [100, 185, 188, 191, 208, 266, 267, 270, 542–544]. Nous avons choisi d'effectuer le recuit de cristallisation à 1000 °C pendant 10 minutes. Nous récapitulons les conditions de synthèse exactes ci-dessous.

La synthèse est réalisée sur les substrats de nickel monocristallin d'épaisseur 500 nm présentés en paragraphe IV.1. Le cycle de synthèse est présenté en Figure IV.13.

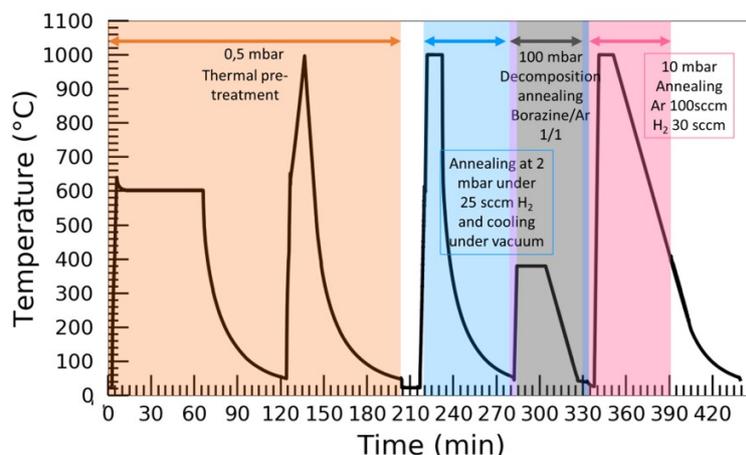


Figure IV.13 – Cycle de synthèse de BN à l'aide du procédé basse température. Les différentes étapes du cycle sont mise en évidence en couleur.

- **Double recuit (orange)** : Le substrat est d'abord stabilisé par un double recuit thermique sous vide (0.5 mbar) comme décrit au Chapitre II, paragraphe II.4.1.
- **Recuit sous H₂ pour retirer l'oxyde de nickel (bleu)** : chauffage à 120 °C/min sous vide (0.5 mbar) jusqu'à 600 °C/min, puis à 300 °C/min sous 25 sccm d'hydrogène (2 mbar) jusqu'à 1000 °C. Un recuit à 1000 °C sous 25 sccm d'hydrogène (2 mbar). La chambre est ensuite refroidie sous vide (0.5 mbar) jusqu'à 55 °C en coupant les lampes, soit à une vitesse de 300 °C/min jusqu'à 500 °C, puis 100 °C/min jusqu'à 400 °C, 20 °C/min jusqu'à 350 °C, et enfin entre 7 et 2 °C/min jusqu'à 55 °C.
- **Remplissage borazine (violet)** : Le pompage est ensuite stoppé, et la chambre est remplie jusqu'à une pression de 100 mbar avec de la borazine pure (50 sccm) et de l'argon

(50 sccm).

- **Recuit de décomposition de la borazine (gris)** : La chambre est ensuite chauffée à 120 °C/min jusqu'à 380 °C. Un recuit de 20 minutes à 380 °C avec les gaz présents dans la chambre est effectué. La chambre est ensuite refroidie à 15 °C/min jusqu'à 55 °C.
- **Vide dans la chambre (bleu foncé)** : Le pompage est alors redémarré et la chambre vidée par pompage pendant 6 minutes.
- **Recuit de cristallisation (rose)** : Un flux d'argon hydrogéné (100 sccm Ar / 30 sccm H₂) est alors introduit dans la chambre, avec une pression fixée à 10 mbar. La chambre est chauffée à 240 °C/min jusqu'à 1000 °C. Un recuit de cristallisation de 10 minutes à 1000 °C est alors effectué. Enfin, la chambre est refroidie à 15 °C/min, sous Ar/H₂ d'abord (100 sccm / 30 sccm, 10 mbar) jusqu'à 400 °C, puis sous vide sans gaz jusqu'à 55 °C.

IV.6.3 Caractérisation du BN

IV.6.3.1 Etat de surface et épaisseur

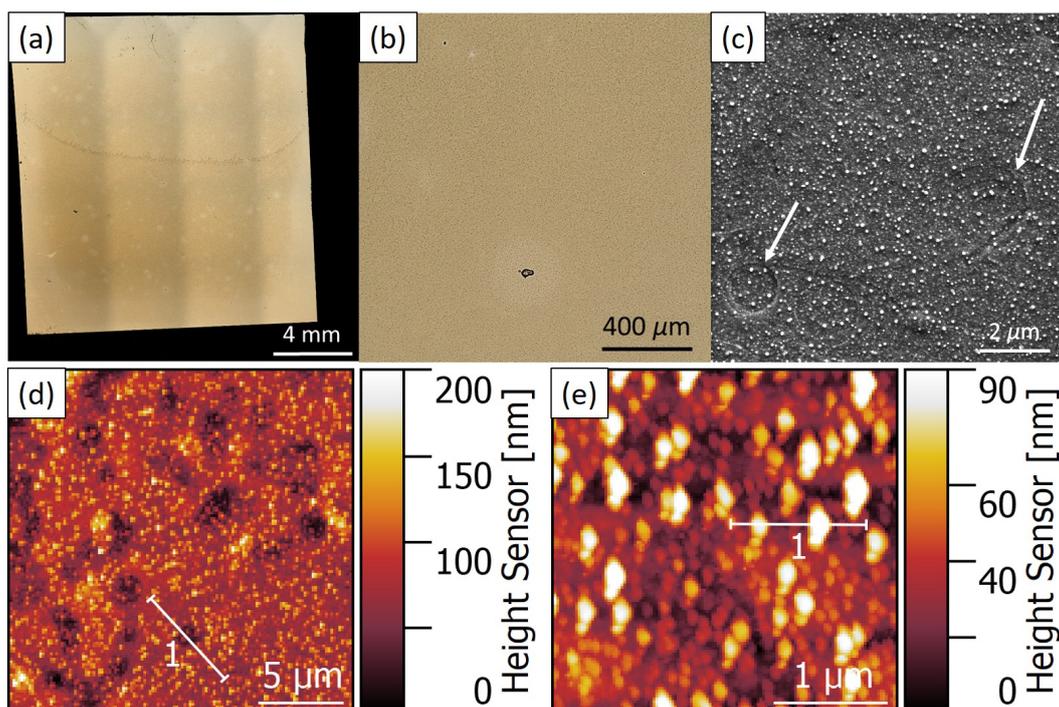


Figure IV.14 – Etat de surface après synthèse basse température. Images en microscopie optique après synthèse (a) en vue large et (b) zoomée. (c) Image MEB de la surface après synthèse. Détecteur SE, 5kV. Images AFM de la surface, taille (d) 400 μm² et (e) 9 μm².

Sur nickel : L'échantillon est caractérisé en microscopie optique après synthèse pour vérifier son homogénéité. Deux images à différents grossissements sont présentées en Figure IV.14a et Figure IV.14b. L'échantillon est homogène à l'échelle du centimètre. A plus fort grossissement, des particules foncées sont visibles, ainsi que des défauts microscopiques de type défauts siliciurés observés au Chapitre II. La surface de l'échantillon est analysée ensuite en MEB et en AFM. Une image MEB typique au détecteur SE est présentée en Figure IV.14c. Des particules claires, d'une

taille moyenne de $0.04 \mu\text{m}$ et d'une densité importante de $70 / \mu\text{m}^2$ sont visibles sur l'image. Des creux dans le nickel, identifiés par les flèches blanches, sont également visibles. Les mesures sur les cartographies AFM (Figure IV.14d et e) donnent des valeurs de profondeur d'environ 50 nm et une largeur d'environ $1.5 \mu\text{m}$ pour les creux. Les particules ont une hauteur entre 10 et 90 nm , et une largeur d'environ $30 \mu\text{m}$. La rugosité moyenne R_q sur 3 images AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}$ est très importante, autour de 28 nm .

Après transfert sur SiO_2/Si : Une image du film après transfert est présentée en Figure IV.15a. Le transfert a réussi à l'échelle centimétrique ($8 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$), et présente un contraste très homogène. Une image AFM de $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ d'un repli du film est présentée en Figure IV.15b. L'épaisseur mesurée sur ce pli, est de 18 nm environ, ce qui est bien plus élevé que les échantillons synthétisés à haute température. Deux images AFM, de $400 \mu\text{m}^2$ et $9 \mu\text{m}^2$ sont présentées en Figure IV.15c et Figure IV.15d. Les particules sont toujours visibles à ces deux échelles, mais pas les creux dans le film. La rugosité moyenne R_q sur 3 images de $400 \mu\text{m}^2$ est de 9 nm , ce qui est bien moins élevé qu'avant transfert. Une partie de la rugosité avant transfert peut donc être attribuée au nickel, qui a pu se dégrader et démouiller pendant la synthèse, notamment pendant l'étape de recuit refroidissement sous H_2 .

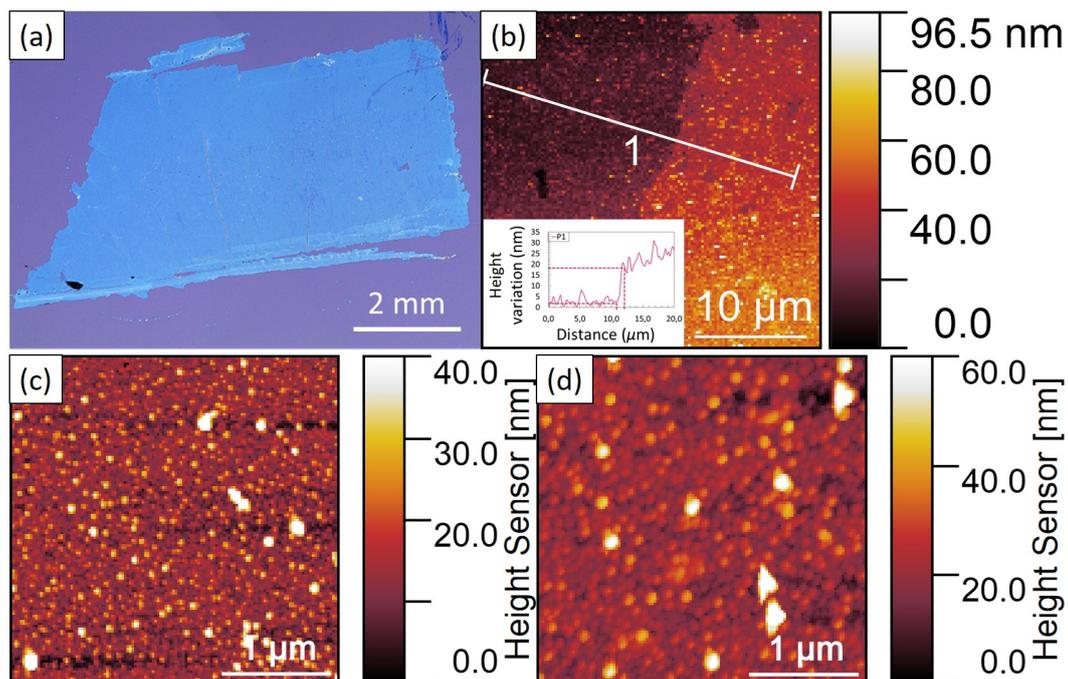


Figure IV.15 – Etat de surface de l'échantillon après transfert sur SiO_2/Si . (a) Image en microscopie optique du film après transfert sur SiO_2/Si . (b) Image AFM d'un repli du film, avec le profil d'épaisseur tracé en encart. Images AFM de la surface après transfert, de taille (d) $400 \mu\text{m}^2$ et (e) $9 \mu\text{m}^2$.

IV.6.3.2 Propriétés vibrationnelles

Sur nickel : L'échantillon est caractérisé par spectroscopie Raman sur nickel. Un spectre typique du Raman est présenté en Figure IV.16a. Le pic A_1 n'est pas observable. Le pic E_{2g} des vibrations dans le plan du nickel est clairement observé à 1368 cm^{-1} . Son intensité importante peut être directement liée à l'épaisseur beaucoup plus importante de l'échantillon par rapport

à celle des films de BN synthétisés contrairement aux échantillons à haute température.

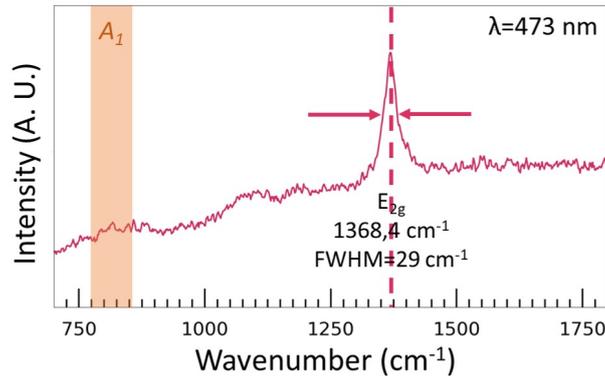


Figure IV.16 – Spectre Raman typique acquis sur nickel après synthèse à basse température. Paramètres d'acquisition 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm.

Cinq cartographies Raman de $12\ \mu\text{m}$ par $12\ \mu\text{m}$ sont réalisées à différents endroits de l'échantillon après synthèse. La distribution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic sur 720 spectres est présentée en Figure IV.17a et Figure IV.17b. Le pic E_{2g} a une position moyenne de $1367.6\ \pm 0.5\ \text{cm}^{-1}$ et une largeur à mi-hauteur moyenne de $29\ \pm 1\ \text{cm}^{-1}$. Les cartographies typiques de la position et de la largeur à mi hauteur du pic E_{2g} sont présentées en Figure IV.17c et Figure IV.17d. La position du pic et sa largeur à mi hauteur varient très peu à cette échelle, entre respectivement 1366.6 et $1367.5\ \text{cm}^{-1}$ et 27.0 et $29.9\ \text{cm}^{-1}$. Le film de BN est donc homogène aux différentes échelles d'analyse.

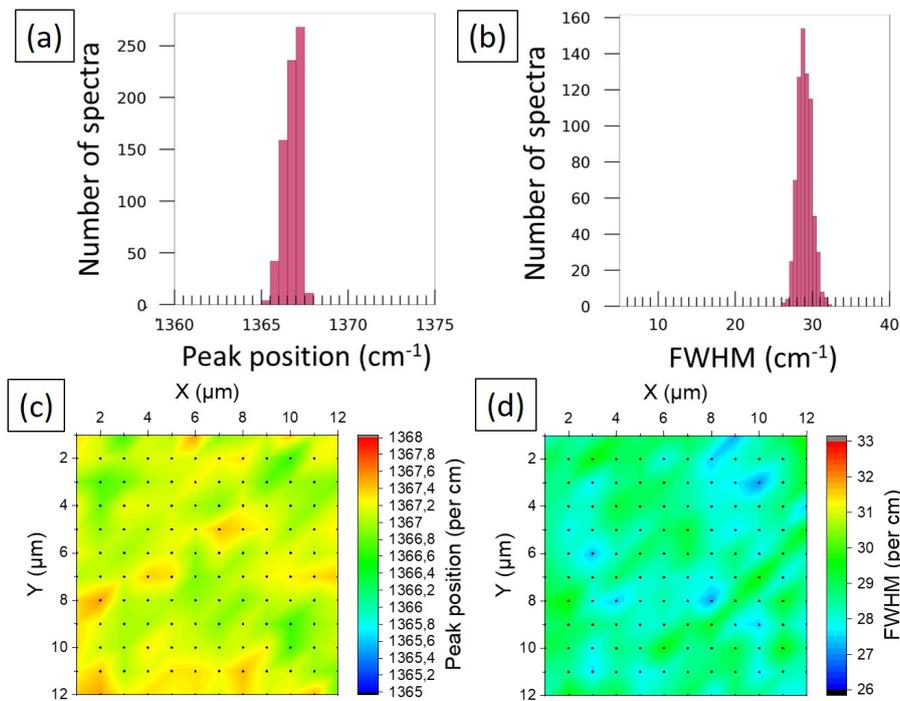


Figure IV.17 – Histogramme de distribution sur 720 spectres (a) de la position et (b) de la largeur à mi hauteur du pic E_{2g} . Cartographies typiques sur nickel après synthèse basse température de (c) la position et de (d) la largeur à mi hauteur du pic E_{2g} dans une zone de $12\ \mu\text{m}$ par $12\ \mu\text{m}$. Paramètres d'acquisition pour tous les spectres : 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm.

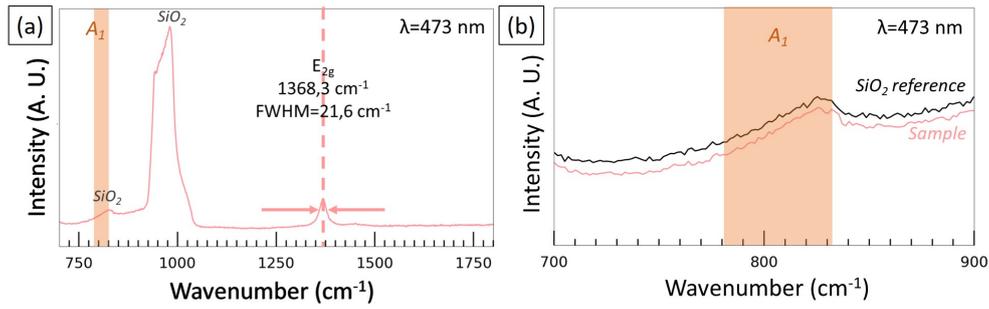


Figure IV.18 – (a) Spectre Raman typique acquis après synthèse à basse température et transfert sur SiO_2/Si , et (b) zoom sur la zone du pic A_1 . Paramètres d'acquisition 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm.

Après transfert sur SiO_2/Si : Un spectre Raman typique de l'échantillon après transfert sur SiO_2/Si est présenté en Figure IV.18a. Le pic E_{2g} autour de 1368 cm^{-1} est présent sur tous les spectres. Un zoom sur la zone du pic A_1 est présenté en Figure IV.18b. Le pic A_1 n'est visible sur aucun spectre.

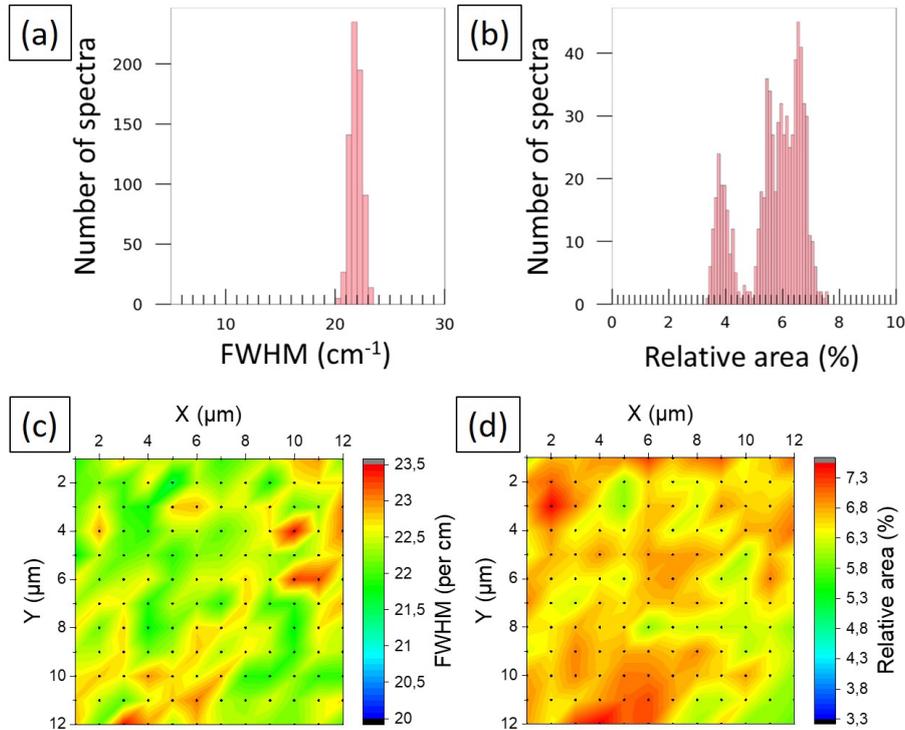


Figure IV.19 – Histogramme de distribution sur 708 spectres (a) de la largeur à mi hauteur et (b) de l'aire relative du pic E_{2g} après transfert sur SiO_2/Si . Cartographies typiques après synthèse basse température et transfert sur SiO_2/Si (c) de la largeur à mi hauteur et (d) de l'aire relative du pic E_{2g} dans une zone de $12 \mu\text{m}$ par $12 \mu\text{m}$. Paramètres d'acquisition : 473 nm, 30s, 14.5 mW, 2500 t/cm.

Cinq cartographies Raman de $12 \mu\text{m}$ par $12 \mu\text{m}$ sont prises à des endroits différents sur le film après transfert sur SiO_2/Si . Les distributions la largeur à mi-hauteur et l'aire relative du pic E_{2g} sur 708 spectres sont présentées en Figure IV.19a et Figure IV.19b respectivement. La largeur à mi-hauteur moyenne à $21.9 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ et celle de l'aire relative à $6 \pm 2 \%$. La distribution de largeur à mi-hauteur est très étroite, contrairement à celle de l'aire relative qui semble séparée en deux voire trois distributions, centrées en 3.9 et 6.2 % ou 3.9, 5.5 et 6.6 %. Le

pic E_{2g} est beaucoup plus fin sur SiO_2/Si que sur nickel (de 29 à 21.9 cm^{-1}). Cette diminution de la largeur à mi-hauteur après transfert peut s'expliquer par le relâchement de contraintes dans le film. Des cartographies typiques de la largeur à mi-hauteur et l'aire relative du pic E_{2g} des vibrations dans le plan du BN sont présentées en Figure IV.19c et Figure IV.19d. La largeur à mi-hauteur varie très peu localement, entre 21.5 et 23.5 cm^{-1} . En revanche, l'aire relative du pic varie plus localement, entre 5 et 7.5 %. Cela traduit une homogénéité de la qualité du film, mais une inhomogénéité de l'épaisseur du film à l'échelle locale et de l'échantillon.

IV.6.3.3 Cristallinité et empilement

Pour approfondir nos analyses, nous avons transféré le film de BN sur une grille MET. Une image en champ clair du film transféré est présentée en Figure IV.20a. Le film présente des discontinuités et de nombreuses particules de quelques centaines de nm de diamètre. L'image en STEM HAADF ainsi que les cartographies EDX sont présentées en Figure IV.20b et Figure IV.20c, e, d, f et g. Ces particules sont composées de siliciure de nickel et d'yttrium zircon, ce qui laisse penser que le substrat de nickel n'était pas stable pour ce processus de synthèse. Le double traitement thermique a bien été effectué mais l'étape de recuit/refroidissement sous H_2 , différent ce qui est fait pour les dépôts à haute température a sans doute eu un effet néfaste sur le substrat.

Une diffraction d'électron typique sur une aire de $1 \mu\text{m}^2$ est présentée en Figure IV.20h. Sur cette diffraction, les réflexions sont situées sur des cercles de rayon 4.51 et 7.8 nm^{-1} . Dans l'espace réel, cela correspond à des distances de 2.22 et 1.29 nm respectivement, qui correspondent aux distances de 2.16 et 1.25 nm du réseau dans le plan du BN hybridé sp^2 (cf Chapitre I). Cette figure correspond à du BN turbostratique.

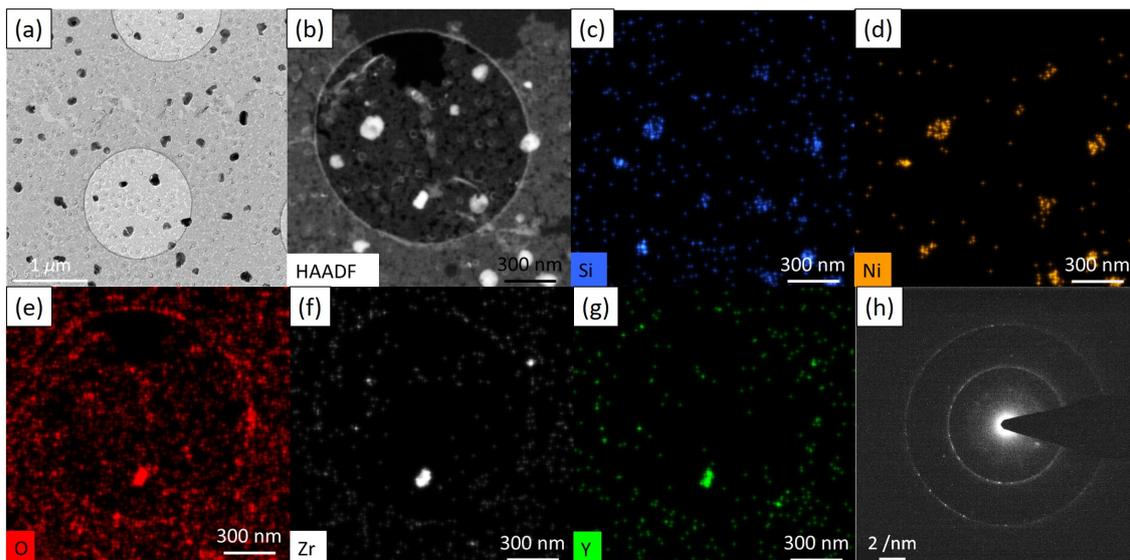


Figure IV.20 – (a) Image MET en champ clair du film de BN - 200 keV. (b) Image STEM HAADF du film de BN - 300 keV. Cartographies EDX (c) du silicium, (e) de l'oxygène, (d) du nickel, (f) de la zircon et (g) de l'yttrium - 300 keV. (h) Figure de diffraction d'électron en aire sélectionnée du film suspendu - 200 keV.

Pour compléter les analyses, une lame FIB a été réalisée sur l'échantillon. Une image STEM en champ sombre à faible grandissement de la coupe transverse est présentée en Figure IV.21a. Sur cette image, les différentes couches sont visibles. La couche de nickel, en bas de l'image, n'est pas plane, ce qui confirme une détérioration du nickel lors de la synthèse. La couche de BN est d'épaisseur variable, entre 16.8 et 28.8 nm, et non homogène. Des particules cristallisées sont incrustées dans le film de BN. Une image HAADF d'une particule est présentée en Figure IV.21b. Une cartographie EDS de cette particule est présentée en Figure IV.21c. Elle confirme que la particule est constituée de nickel. Le film de nickel a donc démouillé en surface lors de la synthèse, probablement à cause des contraintes thermiques qu'il a subies [453]. Une image en champ clair du film de BN au niveau d'une marche de nickel est présentée en Figure IV.21d. Le film de BN est bien empilé à cet endroit, avec une distance intercouche de 0.34 nm attendu pour du BN hybridé sp^2 , comme visible sur le profil d'intensité en encart. En dehors de ces zones, le film est turbostratique, et est notamment perturbé au niveau des particules de nickel, comme visible sur l'image STEM en champ clair en Figure IV.21e.

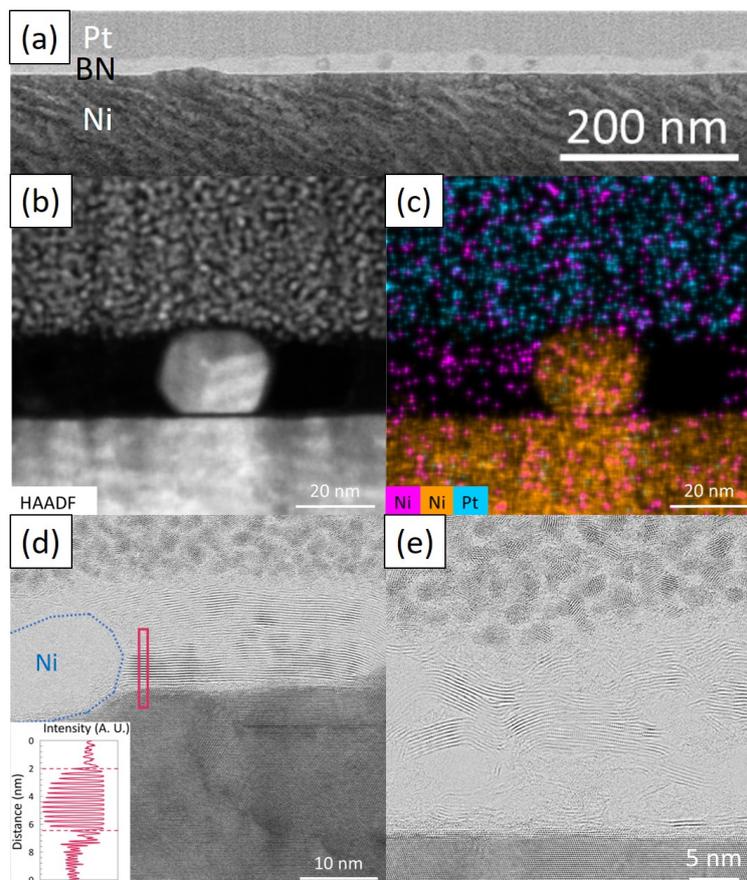


Figure IV.21 – (a) Image STEM en champ clair et à faible grandissement de la coupe transverse. (b) Image STEM-HAADF d'une particule dans le film de BN. (c) Cartographie EDS de la particule sur l'image précédente. (d) Image STEM en champ clair du BN au niveau d'une marche de nickel, avec le profil d'intensité du cadre rose en encart. (e) Image STEM en champ clair du film de BN. Conditions d'acquisition : 300 kV.

IV.6.4 Conclusions

Un film de BN, d'une épaisseur comprise entre 15 et 30 nm, a donc été obtenu sur un substrat de nickel monocristallin par dépôt à basse température et recuit à haute température. Ce film est très rugueux (9 nm après transfert) et présente des disparités dans l'empilement, avec des couches régulièrement empilées par endroit et des zones turbostratiques. En Raman, la qualité du film est homogène à l'échelle du centimètre, et il a une largeur à mi-hauteur Raman relativement étroite pour du BN CVD (environ 22 cm^{-1}).

Plusieurs points d'amélioration sont à considérer. Le premier problème est la pollution du film par des particules de nickel, due au démouillage du substrat, qui intervient très probablement au cours du recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sous hydrogène et du refroidissement sous vide pour retirer la couche d'oxyde de nickel. Le premier levier pour stabiliser le nickel est donc de modifier cette étape, qui peut être réalisée à plus basse température, l'hydrogène réduisant le NiO à partir de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ [545]. La réduction peut être également réalisée sous vide [509, 546], ce qui limitera l'attaque de l'hydrogène sur le nickel. D'autre part, pour limiter les contraintes thermiques, après le recuit sous hydrogène la température peut être diminuée jusqu'à la température du recuit de décomposition, plutôt qu'à température ambiante.

Pour améliorer la qualité du BN, l'étude de la qualité et de la structure du BN entre le recuit de décomposition et le recuit de cristallisation devra être réalisée. L'objectif sera de voir si le BN est déjà partiellement cristallisé, ou complètement amorphe, en couche homogène ou en îlots discontinus. Un autre levier sera la position de l'étape d'évacuation de la borazine de la chambre. Sur cet échantillon, elle a été effectuée à la suite du refroidissement après le recuit de décomposition. Il peut être envisagé de la vider avant le refroidissement pour limiter la présence de borazine mal décomposée dans la chambre, voire de ne pas effectuer de refroidissement après le recuit de décomposition, mais de chauffer directement jusqu'à la température du recuit de cristallisation.

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence l'impact de la dilution de la borazine et de l'épaisseur du substrat sur le BN synthétisé. Avec la borazine diluée azote, des films continus, homogènes à l'échelle centimétrique et bien cristallisés, plus fins que l'échantillon avec de la borazine pure ont été obtenus. Les séquences d'empilement obtenues, i. e. AA' pour deux couches et ABC pour les épaisseurs supérieures à 4 couches, sont cohérentes avec les calculs théoriques présentés au Chapitre III. La différence d'épaisseur entre les deux échantillons (2 et 4 couches) est attribuée à la différence d'épaisseur du substrat utilisé (respectivement nickel 500 et 800 nm), ce qui met en évidence un effet réservoir du substrat. Cela permet de pencher vers un mécanisme de synthèse de BN par précipitation au cours du refroidissement dans nos conditions de synthèse.

Dans un deuxième temps, nous avons présenté le travail réalisé avec Annealsys sur le développement d'une voie de synthèse dite "basse température". Le principe est de séparer les étapes de décomposition et de cristallisation de la borazine sur le nickel, pour éviter l'encrassement de la chambre par réaction de la borazine sous les lampes IR à haute température. Les premiers essais ont permis d'obtenir un film de BN continu, homogène à l'échelle centimétrique et bien cristallisé. L'empilement des couches est cependant irrégulier et le substrat de nickel n'est pas stable dans les conditions spécifiques utilisées. Nous avons identifié les étapes du protocole à modifier pour y remédier.

Les différentes modifications de paramètres de synthèse et les principaux résultats sont résumés dans le Tableau IV.1.

Echantillon	1	2	3	4	5
Reference	III.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.6
Épaisseur du substrat (nm)	800	500	500	800	500
Type de débitmètre	N ₂	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
Dilution de la borazine	x	x	N ₂	N ₂	x
Température d'exposition à la borazine (°C)	1000	1000	1000	1000	380
Durée d'exposition à la borazine (min)	10	10	10	10	60
Pression d'exposition à la borazine (mbar)	2	2	2	2	100
Recuit après exposition	x	x	x	x	oui
Vitesse de refroidissement (°C/min)	15	15	15	15	15
Rugosité avant transfert (nm)	2	3.2	3.9	2	28
Épaisseur (nm)	3.3	0.9-22	0.6	1.2	16.8-28.8
Cristallinité sur 4.7 μm^2	Mono-cristallin	Mono-cristallin	Mono-cristallin	Mono-cristallin	Turbo-stratique
Position du pic E _{2g} après transfert (cm ⁻¹)	1367 +/-1	1370 +/-2	1367 +/-1	1368.4 +/-0.4	1368.7 +/-0.6
FWHM du pic E _{2g} après transfert (cm ⁻¹)	35 +/-2	27 +/-7	25 +/-2	26 +/-2	21.9 +/-0.6
Aire relative du pic E _{2g} après transfert (%)	2.3 +/-0.5	1 +/-1	0.8 +/-0.2	1.1 +/-0.2	6 +/-2

Tableau IV.1 – Comparaison des conditions de synthèse utilisées pour les différents échantillons de BN présentés dans la thèse

Conclusions et perspectives

Dans la première partie du manuscrit, nous avons introduit la structure et les propriétés du nitrure de bore ainsi que l'intérêt de son association avec d'autres matériaux 2D dans les hétérostructures de van der Waals. Nous avons présenté en détail les cristaux de BN, principale source actuellement utilisée dans la communauté pour la fabrication de dispositifs dans des domaines d'applications variés (optoélectronique, spintronique. . .). La qualité de ces cristaux permet d'atteindre des performances remarquables mais leurs dimensions latérales et leur inhomogénéité en épaisseur après préparation par exfoliation limitent la montée en échelle. L'alternative à ces cristaux sont les films de BN. Nous avons détaillé plusieurs méthodes de synthèse permettant de les obtenir dont l'ALD, la MBE et la CVD. Chaque méthode offre ses avantages et ses inconvénients mais aucune ne permet actuellement d'atteindre des films multicouches de faible rugosité et de qualité cristalline proche de celle des cristaux. En conséquence, les performances des dispositifs restent en deçà des performances obtenues avec les cristaux exfoliés. Il est donc encore nécessaire de travailler sur le développement des films de BN multicouches à l'échelle centimétrique.

C'est ce que nous avons proposé dans cette thèse, en partenariat avec la PME Annealsys. Ce partenariat industriel nous a imposé de prendre en compte des problématiques de compatibilité de procédé avec les conditions basse pression du bâti de dépôt. Nous avons également apporté une attention toute particulière à la caractérisation statistique des films de BN synthétisés. Ce point bien qu'il soit encore peu développé pour le BN dans la littérature, est pourtant indispensable à la vérification de l'homogénéité des films nécessaire à la fabrication de dispositifs performants.

Notre choix de substrat pour la synthèse CVD s'est porté sur le nickel. En effet, il décompose très facilement les précurseurs de BN et son paramètre de maille très proche de celui du BN hybridé sp^2 est favorable à une croissance épitaxiale. Il a été montré dans la littérature qu'il est possible d'obtenir des épaisseurs de BN de la monocouche à plusieurs dizaines de nanomètres en fonction des conditions de croissance choisies. En revanche, il n'y a pas de consensus autour du mécanisme de croissance, ce qui complexifie l'identification des paramètres clés à faire varier pour maîtriser l'épaisseur du BN.

A l'ONERA les travaux précédant ma thèse ont montré un effet important de l'orientation cristalline du nickel sur la morphologie du BN [381]. Le premier travail réalisé dans cette thèse a été de transférer le procédé de synthèse de BN sur des substrats de nickel polycristallin sur le nouveau bâti de dépôt Annealsys. Nous avons confirmé que la morphologie et la qualité du BN dépendent de l'orientation cristallographique du nickel sous-jacent. Sur l'orientation (100), le BN est mal cristallisé, sur l'orientation (110), le BN est bien empilé mais présente des disparité d'épaisseurs importantes, alors que sur l'orientation (111), le film de BN est continu et homogène. Les analyses à large échelle du BN synthétisé sur des films de nickel polycristallin montrent du BN polycristallin avec des domaines de 100 nm, inhomogène en qualité avec une largeur à mi-hauteur moyenne en spectroscopie Raman du pic E_{2g} de $27 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, ainsi qu'une forte rugosité d'environ 6.5 nm. Les résultats ont également confirmé que l'orientation (111) du nickel est la plus favorable pour la synthèse de film continu homogène de BN.

Nous avons donc réalisé la synthèse de BN sur des substrats de nickel orientés Ni(111)/YSZ/Si(111). Ces substrats ont représenté un défi technique. En effet, nous avons montré qu'ils n'étaient pas stables dans nos conditions de synthèse. Nous avons identifié des causes possibles de formation de défauts microscopiques rédhibitoires pour la suite du procédé. Nous avons notamment mis en évidence que la composition de la couche d'YSZ n'était pas optimale pour travailler à des températures de 1000 °C, car elle présente une transformation de phase qui induit des contraintes et sa rupture. Pour y remédier, nous avons développé un procédé de recuit sous vide en deux étapes in situ dans le bâti Annealsys, qui a permis d'obtenir des surfaces de nickel planes et sans défaut à l'échelle centimétrique.

Nous avons mis en évidence la croissance hétéro-épitaxiale d'un film de BN hybridé sp^2 continu, de 3 nm d'épaisseur, d'une rugosité de 2 nm et monocristallin sur au moins 0.14 mm^2 , cette dernière valeur étant limitée par la surface de la zone d'analyse accessible. Les dix couches de BN suivent une séquence d'empilement rhomboédrique (ABC). Nous avons montré par calculs de premiers principes DFT qu'il n'est pas étonnant d'obtenir cet empilement, les empilements AA', AB et ABC ayant des énergies de formation équivalentes sur nickel (111) pour ces épaisseurs de BN. Nous avons réalisé des optimisations du transfert de BN par voie liquide, du substrat de Ni(111)/YSZ/Si(111) vers SiO_2/Si , qui nous ont permis d'aboutir à des surfaces transférées de plusieurs mm^2 de BN transférés. L'homogénéité du dépôt a été vérifiée à ces échelles par des analyses statistiques en AFM et spectroscopie Raman. Ces deux points sont des étapes clé pour la fabrication de dispositifs performants à plus grande échelle.

Sur cette bases, des premières modifications de paramètres de croissance ont pu être effectuées. La synthèse a été réalisée avec de la borazine diluée à l'azote sur des substrats de 500 nm de nickel, ce qui a permis d'obtenir un film de BN hexagonal (AA') de 0.6 nm d'épaisseur, bien cristallisé, plus fin et plus homogène que son équivalent avec de la borazine non diluée. La largeur à mi-hauteur du mode Raman est de 25 cm^{-1} et homogène sur tout l'échantillon. La synthèse a également été réalisée avec de la borazine diluée sur des substrats de nickel de 800 nm, ce qui a conduit à un film de BN rhomboédrique (ABC) de 1.2 nm d'épaisseur bien cristallisé. La largeur à mi-hauteur du mode Raman est également de 26 cm^{-1} et homogène sur tout

l'échantillon. Les séquences d'empilements AA' ou ABC obtenues en fonction de l'épaisseur des films de BN synthétisés sont encore une fois cohérentes avec les calculs DFT d'énergie de formation des différentes configurations de BN sur Ni(111), puisque le Ni(111) ne contraint pas l'empilement du BN. Les différences d'épaisseur de BN observées avec les variations de dilution de gaz et épaisseur du nickel ont permis de mettre en évidence un effet réservoir du substrat, laissant pencher vers un mécanisme de synthèse de BN par précipitation dans nos conditions de synthèse.

Un travail parallèle a été le développement avec Annealsys d'une voie de synthèse dite « basse température », dans laquelle les étapes de décomposition et de cristallisation de la borazine sur le nickel sont séparées. Les premiers essais ont permis d'obtenir un film de BN continu, entre 15 et 30 nm d'épaisseur, homogène à l'échelle centimétrique et bien cristallisé. L'empilement des couches est cependant irrégulier, la rugosité très importante et le substrat de nickel n'est pas stable dans les conditions spécifiques utilisées. Plusieurs pistes d'amélioration du protocole ont été identifiées pour répondre à ce problème.

Pour aller plus loin sur la synthèse

Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons les perspectives et les suites à donner au travail de synthèse de BN.

Substrats de Ni(111)/YSZ : Le travail sur les substrats de synthèse de nickel monocristallins doit être poursuivi. Comme nous l'avons vu, la composition de la couche d'YSZ sous le nickel est critique pour la tenue des substrats à 1000 °C. La teneur en Y_2O_3 doit être supérieure à 4,5% pour éviter les changements de phase induisant des contraintes et des ruptures. Annealsys a commencé à développer la synthèse de couches minces d'YSZ avec la bonne teneur en Y_2O_3 dans leur bâti de dépôt. Les prochains essais seront réalisés avec ces substrats. L'utilisation de ces substrats plus stables pourra éventuellement permettre de simplifier les étapes de recuit mises en place. Il sera également important d'éclaircir le rôle de la couche d'oxyde de nickel épaisse formée lors du double-recuit dans le procédé de synthèse et de stabilisation du substrat. Si son rôle s'avère crucial, il faudra mettre en place les moyens techniques nécessaires pour l'obtenir de manière contrôlée et reproductible.

Mécanisme de croissance du BN sur Ni(111) : Il sera intéressant de poursuivre l'étude commencée dans cette thèse pour définir les paramètres clés permettant de contrôler l'épaisseur, la structure et la qualité des films de BN. Jouer avec les épaisseurs de nickel permettra de mettre en évidence de manière plus claire un effet réservoir. Des essais de modification de la quantité de borazine introduite ont été effectués via la consigne de débit imposée, mais ils étaient difficiles à interpréter à cause d'une pollution aux particules de SiO. Il serait intéressant de jouer plutôt sur la température de la borazine par la suite. Ce serait un moyen plus sûr pour contrôler et moduler la quantité de borazine injectée et gagner en reproductibilité. Enfin, les vitesses de refroidissement pourront être modifiées. En effet, le système de chauffage par lampes halogènes du bâti Annealsys permet des vitesses de refroidissement très importantes (400 °C/min) par

rapport aux vitesses de refroidissement répertoriées dans la littérature. Il faudra toutefois être attentif à envoyer suffisamment de précurseur pour voir un effet : si la synthèse est limitée par la quantité de précurseur envoyée, alors aucun impact de la vitesse de refroidissement ne sera visible.

Synthèse de BN basse température : Il faut dans un premier temps trouver un moyen de stabiliser la couche de nickel. Pour cela, l'étape de recuit à 1000 °C sous hydrogène/ refroidissement rapide, pour retirer l'oxyde de nickel, pourra être adaptée. Pour améliorer la qualité du BN, l'étude de la qualité et de la structure du BN entre le recuit de décomposition et le recuit de cristallisation devra être réalisée. L'objectif sera de voir si le BN est déjà partiellement cristallisé, ou complètement amorphe, en couche homogène ou en îlots discontinus. Un autre levier sera l'étape d'évacuation de la borazine de la chambre, qui a été effectuée à froid après le recuit de décomposition de la borazine sur nickel. Pour limiter la présence de borazine mal décomposée dans la chambre, nous proposons de vider la chambre avant le refroidissement, voire de ne pas effectuer de refroidissement après le recuit de décomposition. Enfin, la température et la durée du recuit de cristallisation pourront être modifiées pour s'assurer de la bonne cristallisation du BN.

Pour aller plus loin sur la caractérisation centimétrique

Mosaïcité du BN : Dans cette thèse, la caractérisation de la mosaïcité du BN a été réalisée au MET via l'analyse des rotations des figures de diffraction en aire sélectionnée. Cette méthode est fastidieuse, l'analyse pourra être réalisée par la suite par de la diffraction par précession des électrons combinée à des cartographies d'orientation (PACOM pour Precession-Automated Cartography Orientation Mapping). Ces techniques sont cependant limitées à la surface transférée sur grille de MET, soit 3 mm de diamètre maximum. Pour caractériser la mosaïcité du BN à l'échelle centimétrique, les échantillons devront être caractérisés par diffraction d'électrons lents (LEED pour low-energy electron diffraction) directement sur le substrat de croissance de nickel [547].

Détermination directe sur nickel de l'épaisseur du BN : Dans ce manuscrit, nous avons mesuré l'épaisseur du BN par AFM ou en MET. Ces techniques nécessitent une étape de transfert et nous avons vu des disparités de valeurs entre les deux techniques de mesure pour un même échantillon. Il serait donc intéressant d'avoir une technique de mesure directe de l'épaisseur du BN sur nickel, compatible avec une analyse statistique centimétrique. Le s-SNOM offre cette possibilité, comme cela a été démontré dans la littérature récemment [443, 444]. Il sera intéressant d'adapter ces méthodes à la configuration du s-SNOM de l'ONERA et de les appliquer à des échantillons de cristaux de BN, qui serviront de référence pour la détermination d'épaisseur directe de nos échantillons CVD.

Qualité du BN : Il a été montré que la caractérisation par spectroscopie Raman doit être complétée par de la luminescence pour connaître et quantifier la qualité du BN, notamment les défauts structuraux et les défauts chimiques [48]. Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art,

cette technique est compatible avec la caractérisation statistique à l'échelle centimétrique du BN [358]. Pendant la thèse, nous avons remis en fonctionnement un banc de photoluminescence UV (193 nm) permettant de travailler à 300 K et 4 K. Nous avons réalisé des étalonnages avec des cristaux de hBN de référence Poudre Saint Gobain et cristal du NIMS massif et exfolié. Les résultats obtenus étaient cohérents avec ceux obtenus dans la littérature [48, 53–55]. Des premiers essais de mesure ont été effectués sur nos films CVD de BN, mais aucun signal n'a été obtenu du fait de leurs épaisseurs. Il sera intéressant de poursuivre l'optimisation de ce banc, notamment améliorer la mise au point du laser sur l'échantillon.

Caractérisation du BN dans les dispositifs : Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, afin de comparer la qualité des différentes sources de BN, il est intéressant de mesurer leur tension de claquage [139]. Il faut pour cela mesurer le courant de fuite de condensateurs Au/BN/Au en fonction de la tension appliquée aux bornes du condensateur. Ce courant de fuite croît exponentiellement à partir d'une certaine tension qui est la tension de claquage. Elle est proportionnelle à l'épaisseur du condensateur et dépend des défauts dans le BN qui piègent les électrons. Ce travail pourra être réalisé prochainement pour caractériser nos échantillons de BN CVD, en collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure (LPENS) qui a déjà effectué cette étude sur les cristaux de référence.

Une autre manière de caractériser nos films de BN est de les intégrer dans des hétérostructures avec le graphène et de réaliser des mesures électriques et Raman. Plusieurs critères permettront d'attester de l'adéquation de la qualité du BN pour jouer le rôle de substrat de graphène : courant de fuite, mobilité électronique, dopage et contrainte du graphène, nano-contraintes... De nombreux exemples existent dans la littérature mais, comme nous l'avons vu au Chapitre C, il y a encore peu de réalisations de dispositifs centimétriques graphène-BN « tout-CVD ». Nous présentons en Annexe 6 un dispositif TLM réalisé à l'ONERA avec du BN/nickel. Nous détaillons le protocole de fabrication ainsi que la caractérisation Raman. Les mesures électriques ont mis en évidence des courants de fuite, liés très certainement à l'épaisseur faible du BN (3 nm). Les mesures Raman réalisées ont montré un graphène très peu contraint et dopé p, résultat cohérent avec la littérature [548, 549]. En revanche, des nano-contraintes importantes liées notamment à des contaminations aux interfaces induites par le transfert par voie liquide ont été estimées. Les progrès très récents sur le transfert semi-sec obtenus notamment par Quellmalz *et al.* offrent de belles perspectives pour améliorer ce point [549].

Pour aller plus loin sur la caractérisation Raman

Deux questions soulevées par notre étude sur la caractérisation par spectroscopie Raman du BN restent à élucider. La première concerne la contradiction entre les largeurs à mi-hauteur du pic E_{2g} du BN sur SiO_2/Si mesurées en Raman et la qualité cristalline observée en MET. En effet, nous observons des moyennes de largeur à mi-hauteur de 22 cm^{-1} pour du BN bien cristallisé mais polycristallin et turbostratique et des moyennes de largeurs à mi-hauteur entre 25 et 33 cm^{-1} pour du BN bien cristallisé, monocristallin, en empilement hexagonal ou rhomboédrique. Des faibles valeurs de Raman ($<15 \text{ cm}^{-1}$) ont déjà été référencées dans la littérature pour du BN turbostratique synthétisé sur cuivre mais pas discutées [313, 317]. Il serait donc intéressant

d'étudier plus précisément le lien entre largeur à mi-hauteur Raman, empilement et cristallinité pour les films de BN, notamment vis à vis des fautes d'empilement.

La seconde question porte sur les faibles intensités, voire l'absence, du pic E_{2g} du BN multicouches sur nickel que ce soit en Raman dans le visible (473 nm) et l'UV (325 nm) et en FTIR. Pour compléter la discussion présentée au Chapitre III, nous avons superposé les spectres Raman des différents échantillons de cette thèse, enregistrés dans les conditions parfaitement identiques avec le laser à 473 nm. Ils sont présentés en Figure IV.22a. Nous voyons clairement que l'intensité du pic E_{2g} pour les films plus fins (0,6 à 1,8 nm), obtenus avec la borazine diluée azote, est plus importante que celle pour films plus épais (jusqu'à 3,3 nm) obtenus avec la borazine pure. Ces résultats sont surprenants, l'intensité Raman étant normalement proportionnelle à l'épaisseur de BN [83].

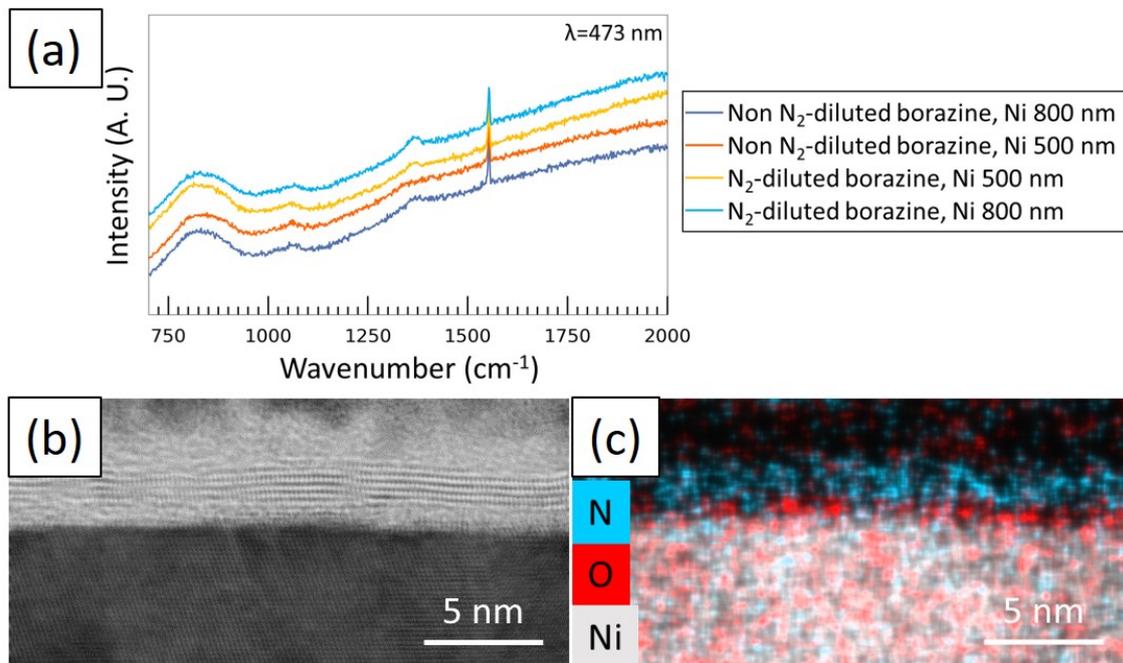


Figure IV.22 – (a) Spectres Raman typiques sur nickel des échantillons synthétisés avec l'ancien débitmètre sur du nickel 800 nm (bleu), avec le nouveau débitmètre sur du nickel 500 nm avec de la borazine non diluée (orange), et avec de la borazine diluée sur du nickel 500 nm (jaune) et 800 nm (bleu clair). Paramètres d'acquisition 300 s, 14.5 mW, 473 nm, 2400 t/cm. (b) Image STEM en champ clair de la zone mal résolue entre le BN et le nickel et (c) Cartographie EDX de cette zone - 300 keV.

Une des hypothèses mentionnées au Chapitre III pour expliquer la modification des propriétés vibrationnelles fait intervenir l'hybridation entre le BN et le nickel [247]. En effet, la présence d'une hybridation π entre le BN et le nickel conduit pour la monocouche à une modification de la dispersion de phonons, et une suppression de la branche LO parallèle au plan. La présence d'azote pendant la synthèse pourrait induire un découplage du BN et du nickel sur certains de nos échantillons et expliquer les contradictions observées en Raman/FTIR. Nous avons donc commencé à approfondir l'analyse de l'interface BN/Nickel. Les premières analyses MET-EDX sur les coupes transverses nous ont permis de mettre en évidence la présence d'une couche présentant une surconcentration d'oxygène et une déplétion en Ni et N, sous le BN, correspondant

à la zone non résolue mentionnée dans les différents chapitres (Figures [IV.22b](#) et [IV.22c](#)). Ces effets d'intercalation ont déjà été mentionnés plusieurs fois dans la littérature, notamment par Makarova *et al.*, qui observent une intercalation d'oxygène entre une monocouche de BN et un substrat de Ni (111) [[550](#)] ou par Kidambi *et al.* qui observent l'intercalation d'oxygène sous une monocouche de BN sur cuivre [[296](#)]. Aucune surconcentration en azote n'est néanmoins observée. Il sera intéressant d'explorer ce point plus en détail, avec l'appui de simulations.

Bibliographie

- [1] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA et A. A. FIRSOV, « Electric field in atomically thin carbon films », *Science*, vol. 306, p. 666–669, oct 2004.
- [2] Y. HAN, Z. XU et C. GAO, « Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification », *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 29, p. 3693–3700, 2013.
- [3] T. H. HAN, H. KIM, S. J. KWON et T. W. LEE, « Graphene-based flexible electronic devices », *Materials Science and Engineering R : Reports*, vol. 118, p. 1–43, 2017.
- [4] S. DAS, D. PANDEY, J. THOMAS et T. ROY, « The Role of Graphene and Other 2D Materials in Solar Photovoltaics », *Advanced Materials*, vol. 31, no. 1, p. 1–35, 2019.
- [5] F. XIA, H. WANG, D. XIAO, M. DUBEY et A. RAMASUBRAMANIAM, « Two-dimensional material nanophotonics », *Nature Photonics*, vol. 8, no. 12, p. 899–907, 2014.
- [6] M. GIBERTINI, M. KOPERSKI, A. F. MORPURGO et K. S. NOVOSELOV, « Magnetic 2D materials and heterostructures », *Nature Nanotechnology*, vol. 14, no. 5, p. 408–419, 2019.
- [7] A. H. CASTRO NETO et K. NOVOSELOV, « Two-Dimensional Crystals : Beyond Graphene », *Mater. Express*, vol. 1, no. 1, p. 10–17, 2011.
- [8] A. K. GEIM et I. V. GRIGORIEVA, « van der Waals Heterostructures », *Nature*, vol. 499, p. 419–425, 2013.
- [9] H. HIRAI, H. TSUCHIYA, Y. KAMAKURA, N. MORI et M. OGAWA, « Electron mobility calculation for graphene on substrates », *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 8, 2014.
- [10] G. C. CONSTANTINESCU et N. D. HINE, « Multipurpose Black-Phosphorus/hBN Heterostructures », *Nano Letters*, vol. 16, no. 4, p. 2586–2594, 2016.
- [11] ANNEALSYS, « Annealsys Home Page », 2019.
- [12] R. T. PAINE et C. K. NARULAT, « Synthetic Routes to Boron Nitride », *Chem. Rev.*, no. 90, p. 73–91, 1990.
- [13] F. R. CORRIGAN et F. P. BUNDY, « Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressures and temperatures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 63, no. 9, p. 3812–3820, 1975.
- [14] V. L. SOLOZHENKO, I. A. PETRUSHA et A. A. SVIRID, « Thermal phase stability of rhombohedral boron nitride », *High Pressure Research*, vol. 15, no. 2, p. 95–103, 1996.
- [15] S. BOHR, R. HAUBNER et B. LUX, « Comparative aspects of c-BN and diamond CVD », *Diamond and Related Materials*, vol. 4, no. 5-6, p. 714–719, 1995.
- [16] W. J. YU, W. M. LAU, S. P. CHAN, Z. F. LIU et Q. Q. ZHENG, « Ab initio study of phase transformations in boron nitride », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 67, no. 1, p. 1–9, 2003.
- [17] K. LUO, X. YUAN, Z. ZHAO, D. YU, B. XU, Z. LIU, Y. TIAN, G. GAO et J. HE, « New hexagonal boron nitride polytypes with triple-layer periodicity », *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 16, 2017.

- [18] L. LIU, P. FENG et X. SHEN, « Structural and electronic properties of h-BN », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 68, no. 10, p. 1–8, 2003.
- [19] C. J. KIM, L. BROWN, M. W. GRAHAM, R. HOVDEN, R. W. HAVENER, P. L. MCEUEN, D. A. MULLER et J. PARK, « Stacking order dependent second harmonic generation and topological defects in h-BN bilayers », *Nano Letters*, vol. 13, no. 11, p. 5660–5665, 2013.
- [20] S. LATIL, H. AMARA et L. SPONZA, « Structural classification of boron nitride twisted bilayers and ab initio investigation of their stacking-dependent electronic structure », *arXiv*, p. 1–16, 2022.
- [21] R. M. RIBEIRO et N. M. PERES, « Stability of boron nitride bilayers : Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 83, no. 23, p. 1–6, 2011.
- [22] G. CONSTANTINESCU, A. KUC et T. HEINE, « Stacking in bulk and bilayer hexagonal boron nitride », *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 3, p. 1–10, 2013.
- [23] K. A. MENGLE et E. KIOUPAKIS, « Impact of the stacking sequence on the bandgap and luminescence properties of bulk, bilayer, and monolayer hexagonal boron nitride », *APL Materials*, vol. 7, no. 2, 2019.
- [24] J. M. WOFFORD, S. NAKHAIE, T. KRAUSE, X. LIU, M. RAMSTEINER, M. HANKE, H. RIECHERT et J. M. J. LOPES, « A hybrid MBE-based growth method for large-area synthesis of stacked hexagonal boron nitride/graphene heterostructures », *Scientific Reports*, vol. 7, no. January, p. 1–10, 2017.
- [25] A. V. KURDYUMOV, V. L. SOLOZHENKO et W. B. ZELYAVSKI, « Lattice Parameters of Boron Nitride Polymorphous Modifications as a Function of Their Crystal-Structure Perfection », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 28, no. 5, p. 540–545, 1995.
- [26] M. WEBER, B. KOONKAEW, S. BALME, I. UTKE, F. PICAUD, I. IATSUNSKYI, E. COY, P. MIELE et M. BECHELANY, « Boron Nitride Nanoporous Membranes with High Surface Charge by Atomic Layer Deposition », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 19, p. 16669–16678, 2017.
- [27] H. WANG, T. TAYCHATANAPAT, A. HSU, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. JARILLO-HERRERO et T. PALACIOS, « BN/Graphene/BN transistors for RF applications », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, no. 9, p. 1209–1211, 2011.
- [28] N. OOI, A. RAIRKAR, L. LINDSLEY et J. B. ADAMS, « Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride », *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 18, no. 1, p. 97–115, 2006.
- [29] L. H. LI, J. CERVENKA, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et Y. CHEN, « Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets », *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, p. 1457–1462, 2014.
- [30] N. KOSTOGLU, K. POLYCHRONOPOULOU et C. REBHOLZ, « Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets », *Vacuum*, vol. 112, p. 42–45, 2015.
- [31] E. K. SICHEL, R. E. MILLER, M. S. ABRAHAMS et C. J. BUIOCCHI, « Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride », *Physical Review B*, vol. 13, no. 10, p. 4607–4611, 1976.
- [32] I. JO, M. T. PETTES, J. KIM, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, Z. YAO et L. SHI, « Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few- Layer Hexagonal Boron Nitride », *Nano Letters*, vol. 13, p. 550–554, 2013.
- [33] R. TAYLOR et C. A. COULSON, « Studies in graphite and related compounds I : Electronic band structure in graphite », *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, no. 10, p. 815–825, 1952.
- [34] A. CATELLANI, M. POSTERNAK, A. BALDERESCHI, H. J. JANSEN et A. J. FREEMAN, « Electronic interlayer states in hexagonal boron nitride », *Physical Review B*, vol. 32, no. 10, p. 6997–6999, 1985.
- [35] X. BLASE, A. RUBIO, S. G. LOUIE et M. L. COHEN, « Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems », *Physical Review B*, vol. 51, no. 11, p. 6868–6875, 1995.
- [36] B. ARNAUD, S. LEBÈGUE, P. RABILLER et M. ALOUANI, « Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride », *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 2, p. 1–4, 2006.
- [37] J. L. YIN, M. L. HU, Z. YU, C. X. ZHANG, L. Z. SUN et J. X. ZHONG, « Direct or indirect semiconductor : The role of stacking fault in h-BN », *Physica B : Condensed Matter*, vol. 406, no. 11, p. 2293–2297, 2011.

- [38] R. BOURRELLIER, M. AMATO, L. HENRIQUE, C. GIORGETTI, A. GLOTER, M. I. HEGGIE, K. MARCH, O. STE, L. REINING, M. KOZIAK et A. ZOBELLI, « Nanometric Resolved Luminescence in h - BN Flakes : Excitons and Stacking Order », *ACS Photonics*, 2014.
- [39] N. L. MCDUGALL, R. J. NICHOLLS, J. G. PARTRIDGE et D. G. MCCULLOCH, « The near edge structure of hexagonal boron nitride », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 20, no. 4, p. 1053–1059, 2014.
- [40] D. WICKRAMARATNE, L. WESTON et C. G. VAN DE WALLE, « Monolayer to Bulk Properties of Hexagonal Boron Nitride », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 44, p. 25524–25529, 2018.
- [41] J. FURTHMÜLLER, J. HAFNER et G. KRESSE, « Ab initio Calculations of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials », *Physical Review B*, vol. 50, no. 21, p. 15606–15622, 1994.
- [42] L. SPONZA, H. AMARA, C. ATTACCALITE, S. LATIL, T. GALVANI, F. PALEARI, L. WIRTZ et F. DUCASTELLE, « Direct and indirect excitons in boron nitride polymorphs : A story of atomic configuration and electronic correlation », *Physical Review B*, vol. 98, no. 12, p. 0–17, 2018.
- [43] T. GALVANI, F. PALEARI, H. P. MIRANDA, A. MOLINA-SÁNCHEZ, L. WIRTZ, S. LATIL, H. AMARA et F. DUCASTELLE, « Excitons in boron nitride single layer », *Physical Review B*, vol. 94, no. 12, p. 1–15, 2016.
- [44] T. T. TRAN, C. ELBADAWI, D. TOTONJIAN, C. J. LOBO, G. GROSSO, H. MOON, D. R. ENGLUND, M. J. FORD, I. AHARONOVICH et M. TOTH, « Robust Multicolor Single Photon Emission from Point Defects in Hexagonal Boron Nitride », *ACS Nano*, vol. 10, no. 8, p. 7331–7338, 2016.
- [45] T. VOGL, R. LECAMWASAM, B. C. BUCHLER, Y. LU et P. K. LAM, « Compact Cavity-Enhanced Single-Photon Generation with Hexagonal Boron Nitride », *ACS Photonics*, vol. 6, no. 8, p. 1955–1962, 2019.
- [46] M. D. EISAMAN, J. FAN, A. MIGDALL et S. V. POLYAKOV, « Invited Review Article : Single-photon sources and detectors », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 071101, 2011.
- [47] Y.-m. HE, G. CLARK, J. R. SCHABLEY, Y. HE, M. CHEN, Y. WEI et X. DING, « Single Quantum Emitters in Monolayer Semiconductors », *Nature Nanotechnology*, 2015.
- [48] L. SCHUÉ, I. STENGER, F. FOSSARD, A. LOISEAU et J. BARJON, « Characterization methods dedicated to nanometer-thick hBN layers », *2D Materials*, vol. 4, no. 1, 2017.
- [49] T. TANIGUCHI et K. WATANABE, « Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent », *Journal of Crystal Growth*, vol. 303, no. 2, p. 525–529, 2007.
- [50] L. MUSEUR, F. EDUARD, A. V. KANAEV, L. MUSEUR, F. EDUARD et A. V. K. DEFECT-RELATED, « Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride », *Physical Review B*, vol. 78, no. 155204, 2008.
- [51] R. BOURRELLIER, S. MEURET, A. TARARAN, O. STÉPHAN, M. KOZIAK, L. H. TIZEI et A. ZOBELLI, « Bright UV single photon emission at point defects in h-BN », *Nano Letters*, vol. 16, no. 7, p. 4317–4321, 2016.
- [52] K. WATANABE, T. TANIGUCHI et H. KANDA, « Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal », *Nature Materials*, vol. 3, no. 6, p. 404–409, 2004.
- [53] K. WATANABE, T. TANIGUCHI, T. KURODA et H. KANDA, « Effects of deformation on band-edge luminescence of hexagonal boron nitride single crystals », *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 14, 2006.
- [54] P. JAFFRENNOU, J. BARJON, J. S. LAURET, B. ATTAL-TRÉTOU, F. DUCASTELLE et A. LOISEAU, « Origin of the excitonic recombinations in hexagonal boron nitride by spatially resolved cathodoluminescence spectroscopy », *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 11, p. 1–3, 2007.
- [55] A. PIERRET, J. LOAYZA, B. BERINI, A. BETZ, B. PLAÇAIS, F. DUCASTELLE, J. BARJON et A. LOISEAU, « Excitonic recombinations in h - BN : From bulk to exfoliated layers », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 89, no. 3, p. 19–21, 2014.
- [56] G. CASSABOIS, P. VALVIN et B. GIL, « Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor », *Nature Photonics*, vol. 10, no. 4, p. 262–266, 2016.
- [57] L. SCHUÉ, L. SPONZA, A. PLAUD, H. BENSALAH, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, F. DUCASTELLE, A. LOISEAU et J. BARJON, « Bright Luminescence from Indirect and Strongly Bound Excitons in h-BN », *Physical Review Letters*, vol. 122, no. 6, p. 1–6, 2019.

- [58] X. K. CAO, B. CLUBINE, J. H. EDGAR, J. Y. LIN et H. X. JIANG, « Two-dimensional excitons in three-dimensional hexagonal boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 19, 2013.
- [59] F. PALEARI, T. GALVANI, H. AMARA, F. DUCASTELLE, A. MOLINA-SANCHEZ et L. WIRTZ, « Excitons in few-layer hexagonal boron nitride : Davydov splitting and surface localization Excitons in few-layer hexagonal boron nitride : Davydov splitting and surface localization », *2D Materials*, vol. 5, 2018.
- [60] L. SCHUÉ, *Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp² : des cristaux massifs aux feuillets atomiques*. Thèse doctorat, Paris-Saclay, 2017.
- [61] L. SCHUÉ, B. BERINI, A. C. BETZ, B. PLAÇAIS, F. DUCASTELLE, J. BARJON et A. LOISEAU, « Dimensionality effects on the luminescence properties of hBN », *Nanoscale*, vol. 8, no. 13, p. 6986–6993, 2016.
- [62] A. PLAUD, *Excitons dans le nitrure de bore lamellaire : étude des phases hexagonale, rhomboédrique et d'hétérostructures 2D*. Thèse doctorat, Paris Saclay, 2020.
- [63] H. HENCK, B. PIERUCCI, Z. BEN AZIZA, M. G. SILLY, B. GIL, F. SIROTTI, G. CASSABOIS et A. OUERGI, « Stacking fault and defects in single domain multilayered hexagonal boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 023101, p. 1–5, 2017.
- [64] R. GEICK, C. H. PERRY et G. RUPPRECHT, « Hexagonal Boron », *Physical Review*, vol. 146, no. 2, p. 543–547, 1966.
- [65] R. RAMANI, K. K. MANI et R. P. SINGH, « Long optical vibrations and elastic constants of hexagonal boron nitride », *Physica Status Solidi (B)*, vol. 86, no. 2, p. 759–763, 1978.
- [66] Y. MIYAMOTO, M. L. COHEN et S. G. LOUIE, « Ab-initio calculation of phonon spectra for graphite, BN, and BC₂N sheets », *Physical Review B*, vol. 52, no. 20, p. 971–975, 1995.
- [67] G. KERN, G. KRESSE et J. HAFNER, « Ab initio calculation of the lattice dynamics and phase diagram of boron nitride », *Physical Review B*, vol. 59, no. 13, p. 8552–8559, 1999.
- [68] D. SÁNCHEZ-PORTAL et E. HERNÁNDEZ, « Vibrational properties of single-wall nanotubes and monolayers of hexagonal BN », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 66, no. 23, p. 1–12, 2002.
- [69] L. WIRTZ, A. RUBIO, R. ARENAL DE LA CONCHA et A. LOISEAU, « Ab initio calculations of the lattice dynamics of boron nitride nanotubes », *Physical Review B*, vol. 68, no. 045425, p. 1–13, 2003.
- [70] K. H. MICHEL et B. VERBERCK, « Theoretical phonon dispersions in monolayers and multilayers of hexagonal boron-nitride », *Physica Status Solidi B*, vol. 246, no. 11-12, p. 2802–2805, 2009.
- [71] K. H. MICHEL et B. VERBERCK, « Phonon dispersions and piezoelectricity in bulk and multilayers of hexagonal boron nitride », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 83, no. 11, p. 1–14, 2011.
- [72] K. H. MICHEL et B. VERBERCK, « Theory of phonon dispersions and piezoelectricity in multilayers of hexagonal boron-nitride », *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 248, no. 11, p. 2720–2723, 2011.
- [73] R. CUSCÓ, B. GIL, G. CASSABOIS et L. ARTÚS, « Temperature dependence of Raman-active phonons and anharmonic interactions in layered hexagonal BN », *Physical Review B*, vol. 94, no. 15, p. 1–11, 2016.
- [74] Q. CAI, D. SCULLION, A. FALIN, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, Y. CHEN, E. J. SANTOS et L. H. LI, « Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride », *Nanoscale*, vol. 9, no. 9, p. 3059–3067, 2017.
- [75] J. SERRANO, A. BOSAK, R. ARENAL, M. KRISCH, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, H. KANDA, A. RUBIO et L. WIRTZ, « Vibrational properties of hexagonal boron nitride : Inelastic X-ray scattering and Ab Initio calculations », *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 9, 2007.
- [76] T. KUZUBA, K. ERA, T. ISHII et T. SATO, « A low frequency Raman-active vibration of hexagonal boron nitride », *Solid State Communications*, vol. 25, no. 11, p. 863–865, 1978.
- [77] D. M. HOFFMAN, G. L. DOLL et P. C. EKLUND, « Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy 0.05-10e V », *Physical Review B*, vol. 30, no. 10, p. 6051–6056, 1984.

- [78] S. REICH, A. C. FERRARI, R. ARENAL, A. LOISEAU, I. BELLO et J. ROBERTSON, « Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 71, no. 20, p. 1–12, 2005.
- [79] H. TERMOSS, B. TOURY, A. BRIOUDE, J. DAZORD, J. LE BRUSQ et P. MIELE, « High purity boron nitride thin films prepared by the PDCs route », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 18, p. 7822–7828, 2007.
- [80] T. B. HOFFMAN, B. CLUBINE, Y. ZHANG, K. SNOW et J. H. EDGAR, « Optimization of Ni - Cr Flux Growth for Hexagonal Boron Nitride Single Crystals », *Journal of Crystal Growth*, vol. 393, p. 114–118, 2014.
- [81] I. STENGER, L. SCHUÉ, M. BOUKHICHA, B. BERINI, B. PLAÇAIS, A. LOISEAU et J. BARJON, « Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals », *2D Materials*, vol. 4, no. 3, p. 2–7, 2017.
- [82] R. J. NEMANICH, S. A. SOLIN et R. M. MARTIN, « Light scattering study of boron nitride microcrystals », *Physical Review B*, vol. 23, no. 12, p. 6348–6356, 1981.
- [83] R. V. GORBACHEV, I. RIAZ, R. R. NAIR, R. JALIL, L. BRITNELL, B. D. BELLE, E. W. HILL, K. S. NOVOSELOV, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, A. K. GEIM et P. BLAKE, « Hunting for monolayer boron nitride : Optical and raman signatures », *Small*, vol. 7, no. 4, p. 465–468, 2011.
- [84] T. SAINSBURY, A. SATTI, P. MAY, Z. WANG, I. MCGOVERN, Y. K. GUN et J. COLEMAN, « Oxygen Radical Functionalization of Boron Nitride Nanosheets Toby », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, p. 18758–18771, 2012.
- [85] J. LIU, R. G. KUTTY et Z. LIU, « Controlled synthesis of atomically layered hexagonal boron nitride via chemical vapor deposition », *Molecules*, vol. 21, no. 12, 2016.
- [86] J. ONTANEDA, A. SINGH, U. V. WAGHMARE et R. GRAU-CRESPO, « Origin of the monolayer Raman signature in hexagonal boron nitride : A first-principles analysis », *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 30, no. 18, 2018.
- [87] M. KRECMAROVÁ, D. ANDRES-PENARES, L. FEKETE, P. ASHCHEULOV, A. MOLINA-SÁNCHEZ, R. CANET-ALBIACH, I. GREGORA, V. MORTET, J. P. MARTÍNEZ-PASTOR et J. F. SÁNCHEZ-ROYO, « Optical Contrast and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Few-Layer 2D Hexagonal Boron Nitride », *Nanomaterials*, vol. 9, no. 1047, p. 1–10, 2019.
- [88] H. TERMOSS, B. TOURY, S. PAVAN, A. BRIOUDE, S. BERNARD, D. CORNU, S. VALETTE, S. BENAYOUN et P. MIELE, « Preparation of boron nitride-based coatings on metallic substrates via infrared irradiation of dip-coated polyborazylene », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 18, p. 2671–2674, 2009.
- [89] Y. LIN, T. V. WILLIAMS, W. CAO, H. E. ELSAYED-ALI et J. W. CONNELL, « Defect functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 41, p. 17434–17439, 2010.
- [90] Q. CAI, D. SCULLION, W. GAN, A. FALIN, P. CIZEK, S. LIU, J. H. EDGAR, R. LIU, B. C. COWIE, E. J. SANTOS et L. H. LI, « Outstanding Thermal Conductivity of Single Atomic Layer Isotope-Modified Boron Nitride », *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 8, p. 85902, 2020.
- [91] T. SATO, « Influence of Monovalent Anions on the Formation of Rhombohedral Boron Nitride, rBN », *Proc. Japan Acad.*, vol. 61, no. 10, p. 459–463, 1985.
- [92] J. LIU, Y. K. VOHRA, J. T. TARVIN et S. S. VAGARALI, « Cubic-to-rhombohedral transformation in boron nitride induced by laser heating : In situ Raman-spectroscopy studies », *Physical Review B*, vol. 51, no. 13, p. 8591–8594, 1995.
- [93] P. J. H. KIM, J. SEO, K. FU, J. CHOI, Z. LIU, J. KWON, L. HU et U. PAIK, « Synergistic protective effect of a BN-carbon separator for highly stable lithium sulfur batteries », *NPG Asia Materials*, vol. 9, no. 4, 2017.
- [94] W. LUO, L. ZHOU, K. FU, Z. YANG, J. WAN, M. MANNO, Y. YAO, H. ZHU, B. YANG et L. HU, « A Thermally Conductive Separator for Stable Li Metal Anodes », *Nano Letters*, vol. 15, no. 9, p. 6149–6154, 2015.
- [95] Z. LIU, Y. GONG, W. ZHOU, L. MA, J. YU, J. C. IDROBO, J. JUNG, A. H. MACDONALD, R. VAJTAI, J. LOU et P. M. AJAYAN, « Ultrathin high temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride », *Nature Communications*, vol. 4, no. May, p. 1–8, 2013.

- [96] M. PIQUEMAL-BANCI, R. GALCERAN, F. GODEL, S. CANEVA, M. B. MARTIN, R. S. WEATHERUP, P. R. KIDAMBI, K. BOUZEHOUE, S. XAVIER, A. ANANE, F. PETROFF, A. FERT, S. M. M. DUBOIS, J. C. CHARLIER, J. ROBERTSON, S. HOFMANN, B. DLUBAK et P. SENEOR, « Insulator-to-Metallic Spin-Filtering in 2D-Magnetic Tunnel Junctions Based on Hexagonal Boron Nitride », *ACS Nano*, vol. 12, no. 5, p. 4712–4718, 2018.
- [97] X. CHEN, Y. WU, Z. WU, Y. HAN, S. XU, L. WANG, W. YE, T. HAN, Y. HE, Y. CAI et N. WANG, « High-quality sandwich blackphosphorus heterostructure and its quantum oscillations », *Nature Communications*, p. 1–6, 2015.
- [98] E. COURTADE, B. HAN, S. NAKHAIE, C. ROBERT, X. MARIE, P. RENUCCI, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, L. GEELHAAR, J. M. LOPES et B. URBASZEK, « Spectrally narrow exciton luminescence from monolayer MoS₂ and MoSe₂ exfoliated onto epitaxially grown hexagonal BN », *Applied Physics Letters*, vol. 113, no. 3, 2018.
- [99] R. A. DOGANOV, S. P. KOENIG, Y. YEO, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et B. ÖZYILMAZ, « Transport properties of ultrathin black phosphorus on hexagonal boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 083505, no. May, 2015.
- [100] G. LIU, S. L. RUMYANTSEV, C. JIANG, M. S. SHUR, L. FELLOW et A. A. BALANDIN, « Selective Gas Sensing With h-BN Capped MoS₂ Heterostructure Thin-Film Transistors », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 36, no. 11, p. 1202–1204, 2015.
- [101] X. DU, I. SKACHKO, A. BARKER et E. Y. ANDREI, « Approaching ballistic transport in suspended graphene », *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 8, p. 491–495, 2008.
- [102] E. V. CASTRO, H. OCHOA, M. I. KATSNELSON, R. V. GORBACHEV, D. C. ELIAS, K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM et F. GUINEA, « Limits on charge carrier mobility in suspended graphene due to flexural phonons », *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 26, p. 1–4, 2010.
- [103] N. TOMBROS, A. VELIGURA, J. JUNESCH, J. JASPER VAN DEN BERG, P. J. ZOMER, M. WOJTASZEK, I. J. VERA MARUN, H. T. JONKMAN et B. J. VAN WEES, « Large yield production of high mobility freely suspended graphene electronic devices on a polydimethylglutarimide based organic polymer », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 9, p. 1–14, 2011.
- [104] A. S. MAYOROV, D. C. ELIAS, I. S. MUKHIN, S. V. MOROZOV, L. A. PONOMARENKO, K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM et R. V. GORBACHEV, « How close can one approach the dirac point in graphene experimentally? », *Nano Letters*, vol. 12, no. 9, p. 4629–4634, 2012.
- [105] E. KIM, N. JAIN, Y. XU et B. YU, « Logic inverter implemented with CVD-assembled graphene FET on hexagonal boron nitride », *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 11, no. 3, p. 619–623, 2012.
- [106] N. PETRONE, T. CHARI, I. MERIC, L. WANG, K. L. SHEPARD et J. HONE, « Flexible Graphene Field-Effect Transistors Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride », *ACS Nano*, vol. 9, no. 9, p. 8953–8959, 2015.
- [107] GRAPHENEA, « GFET-S10 for Sensing applications », 2019.
- [108] E. H. HWANG, S. ADAM et S. D. SARMA, « Carrier transport in two-dimensional graphene layers », *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 18, 2007.
- [109] J. H. CHEN, C. JANG, S. XIAO, M. ISHIGAMI et M. S. FUHRER, « Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂ », *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 4, p. 206–209, 2008.
- [110] E. H. HWANG et S. DAS SARMA, « Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, no. 11, 2008.
- [111] X. HONG, K. ZOU et J. ZHU, « Quantum scattering time and its implications on scattering sources in graphene », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, no. 24, p. 1–4, 2009.
- [112] R. JALILIAN, L. A. JAUREGUI, G. LOPEZ, J. TIAN, C. ROECKER, M. M. YAZDANPANAH, R. W. COHN, I. JOVANOVIĆ et Y. P. CHEN, « Scanning gate microscopy on graphene : Charge inhomogeneity and extrinsic doping », *Nanotechnology*, vol. 22, no. 29, p. 1–24, 2011.
- [113] R. DECKER, Y. WANG, V. W. BRAR, W. REGAN, H.-Z. TSAI, Q. WU, W. GANNETT, A. ZETTL et M. F. CROMMIE, « Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy », *Nano Letters*, vol. 11, p. 2291–2295, 2011.

- [114] K. M. BURSON, W. G. CULLEN, S. ADAM, C. R. DEAN, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. KIM et M. S. FUHRER, « Direct imaging of charged impurity density in common graphene substrates », *Nano Letters*, vol. 13, no. 8, p. 3576–3580, 2013.
- [115] P. J. ZOMER, S. P. DASH, N. TOMBROS et B. J. VAN WEES, « A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 23, p. 10–12, 2011.
- [116] L. BANSZERUS, M. SCHMITZ, S. ENGELS, J. DAUBER, M. OELLERS, F. HAUPT, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, B. BESCHOTEN et C. STAMPFER, « Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper », *Science Advances*, p. e1500222, jul 2015.
- [117] D. G. PURDIE, N. M. PUGNO, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, A. C. FERRARI et A. LOMBARDO, « Cleaning interfaces in layered materials heterostructures », *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, p. 1–12, 2018.
- [118] A. CASTELLANOS-GOMEZ, L. VICARELLI, E. PRADA, J. O. ISLAND, K. L. NARASIMHA-ACHARYA, S. I. BLANTER, D. J. GROENENDIJK, M. BUSCEMA, G. A. STEELE, J. V. ALVAREZ, H. W. ZANDBERGEN, J. J. PALACIOS et H. S. VAN DER ZANT, « Isolation and characterization of few-layer black phosphorus », *2D Materials*, vol. 1, no. 2, 2014.
- [119] A. FAVRON, E. GAUFRÈS, F. FOSSARD, A. L. PHANEUF-LAHEUREUX, N. Y. TANG, P. L. LÉVESQUE, A. LOISEAU, R. LEONELLI, S. FRANCOEUR et R. MARTEL, « Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus », *Nature Materials*, vol. 14, no. 8, p. 826–832, 2015.
- [120] Y. CAO, A. MISHCHENKO, G. L. YU, E. KHESTANOVA, A. P. ROONEY, E. PRESTAT, A. V. KRETININ, P. BLAKE, M. B. SHALOM, C. WOODS, J. CHAPMAN, G. BALAKRISHNAN, I. V. GRIGORIEVA, K. S. NOVOSELOV, B. A. PIOT, M. POTEMSKI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, S. J. HAIGH, A. K. GEIM et R. V. GORBACHEV, « Quality Heterostructures from Two-Dimensional Crystals Unstable in Air by Their Assembly in Inert Atmosphere », *Nano Letters*, vol. 15, no. 8, p. 4914–4921, 2015.
- [121] G. LONG, D. MARYENKO, J. SHEN, S. XU, J. HOU, Z. WU, W. WONG, T. HAN, J. LIN, Y. CAI, R. LORTZ et N. WANG, « Quantum Hall Effect in Ultrahigh Mobility Two-dimensional Hole Gas of Black Phosphorus », *Nano Letters*, vol. 16, no. 12, p. 7768–7773, 2015.
- [122] F. CADIZ, C. ROBERT, G. WANG, W. KONG, X. FAN, M. BLEI, D. LAGARDE, M. GAY, M. MANCA, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, T. AMAND, X. MARIE, P. RENUCCI, S. TONGAY et B. URBASZEK, « Ultra-low power threshold for laser induced changes in optical properties of 2D molybdenum dichalcogenides », *2D Materials*, vol. 3, no. 4, 2016.
- [123] M. PARZEFALL, P. BHARADWAJ, A. JAIN, T. TANIGUCHI, K. WATANABE et L. NOVOTNY, « Antenna-coupled photon emission from hexagonal boron nitride tunnel junctions », *Nature Nanotechnology*, vol. 10, no. 12, p. 1058–1063, 2015.
- [124] X. JING, F. PUGLISI, D. AKINWANDE et M. LANZA, « Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride on metal-coated wafers and transfer-free fabrication of resistive switching devices », *2D Materials*, vol. 6, no. 3, p. ab1783, 2019.
- [125] S. LU, J. A. CARDENAS, R. WORSLEY, N. X. WILLIAMS, J. B. ANDREWS, C. CASIRAGHI et A. D. FRANKLIN, « Flexible, Print-in-Place 1D-2D Thin-Film Transistors Using Aerosol Jet Printing », *ACS Nano*, vol. 13, no. 10, p. 11263–11272, 2019.
- [126] D. LI, X. WANG, Q. ZHANG, L. ZOU et X. XU, « Nonvolatile Floating-Gate Memories Based on Stacked Black Phosphorus – Boron Nitride – MoS₂ Heterostructures », *Advanced Functional Materials*, vol. 25, p. 7360–7365, 2015.
- [127] A. G. KELLY, D. FINN, A. HARVEY, T. HALLAM et J. N. COLEMAN, « All-printed capacitors from graphene-BN-graphene nanosheet heterostructures », *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 2, p. 0–5, 2016.
- [128] Q. WENG, X. WANG, Y. BANDO et D. GOLBERG, « One-step template-free synthesis of highly porous boron nitride microsponges for hydrogen storage », *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 7, p. 1–8, 2014.
- [129] R. MORADI, J. KARIMI-SABET, M. SHARIATY-NIASSAR et S. M. HEDAYAT, « Synthesis and Preparation of Mono-Layer h-BN Nanopowders by Using a Combination of CVD Method with Isopropanol-Assisted Exfoliation Process », *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 55, no. 9-10, p. 530–540, 2017.

- [130] SAINT-GOBAIN, « BORON NITRIDE TRÈS BN ® », *Technical Data Sheet*, 2017.
- [131] HQ GRAPHENE, « Hexagonal Boron Nitride (h-BN, BN2A1) », 2019.
- [132] ALDRICH, « Boron nitride », 2019.
- [133] S. LIU, R. HE, Z. YE, X. DU, J. LIN, H. JIANG, B. LIU et J. H. EDGAR, « Large-Scale Growth of High-Quality Hexagonal Boron Nitride Crystals at Atmospheric Pressure from an Fe - Cr Flux », *Crystal Growth and Design*, vol. 17, p. 4932–4935, 2017.
- [134] Y. LI, V. GARNIER, P. STEYER, C. JOURNET et B. TOURY, « Millimeter-Scale Hexagonal Boron Nitride Single Crystals for Nanosheet Generation », *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, no. 2, p. 1508–1515, 2020.
- [135] M. I. PETRESCU et M. G. BALINT, « Structure and properties modifications in boron nitride. Part I : Direct polymorphic transformations mechanisms », *UPB Scientific Bulletin, Series B : Chemistry and Materials Science*, vol. 69, no. 1, p. 35–42, 2007.
- [136] Y. KUBOTA, K. WATANABE, O. TSUDA et T. TANIGUCHI, « Hexagonal boron nitride single crystal growth at atmospheric pressure using Ni - Cr solvent », *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 5, p. 1661–1663, 2008.
- [137] W. ZHONG, X. CHEN, S. BERNARD et P. MIELE, « Fabrication of porous boron nitride by using polyborazylene as precursor, polymethylmeth-acrylate as reaction agent », *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 612, no. 2, 2019.
- [138] S. ROUX, C. ARNOLD, F. PALEARI, L. SPONZA, E. JANZEN, J. H. EDGAR, B. TOURY, C. JOURNET, V. GARNIER, P. STEYER, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, F. DUCASTELLE, A. LOISEAU et J. BARJON, « Radiative lifetime of free excitons in hexagonal boron nitride », *Physical Review B*, vol. 104, no. 16, p. 1–6, 2021.
- [139] A. PIERRET, D. MELE, H. GRAEF, J. PALOMO, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, Y. LI, B. TOURY, C. JOURNET, P. STEYER, V. GARNIER, A. LOISEAU, J. M. BERROIR, E. BOCQUILLON, G. FÈVE, C. VOISIN, E. BAUDIN, M. ROSTICHER et B. PLAÇAIS, « Dielectric permittivity, conductivity and breakdown field of hexagonal boron nitride », *Materials Research Express*, vol. 9, no. 6, 2022.
- [140] M. LI, L. XU, C. SUN, Z. JU et Y. QIAN, « Thermal-induced shape evolution from uniform triangular to hexagonal r-BN nanoplates », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 43, p. 8086–8091, 2009.
- [141] M. YI et Z. SHEN, « A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 22, p. 11700–11715, 2015.
- [142] C. R. DEAN, A. F. YOUNG, I. MERIC, C. LEE, L. WANG, S. SORGENFREI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. KIM, K. L. SHEPARD et J. HONE, « Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, p. 722–726, aug 2010.
- [143] A. V. KRETININ, Y. CAO, J. S. TU, G. L. YU, R. JALIL, K. S. NOVOSELOV, S. J. HAIGH, A. GHOLINIA, A. MISHCHENKO, M. LOZADA, T. GEORGIU, C. R. WOODS, F. WITHERS, P. BLAKE, G. EDA, A. WIRSIG, C. HUCHO, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, A. K. GEIM et R. V. GORBACHEV, « Electronic properties of graphene encapsulated with different two-dimensional atomic crystals », *Nano Letters*, vol. 14, no. 6, p. 3270–3276, 2014.
- [144] Z. WANG, Z. TANG, Q. XUE, Y. HUANG, Y. HUANG, M. ZHU, Z. PEI, H. LI, H. JIANG, C. FU et C. ZHI, « Fabrication of Boron Nitride Nanosheets by Exfoliation », *Chemical Record*, p. 1204–1215, 2016.
- [145] L. A. PONOMARENKO, R. V. GORBACHEV, G. L. YU, D. C. ELIAS, R. JALIL, A. A. PATEL, A. MISHCHENKO, A. S. MAYOROV, C. R. WOODS, J. R. WALLBANK, M. MUCHA-KRUCZYNSKI, B. A. PIOT, M. POTEMSKI, I. V. GRIGORIEVA, K. S. NOVOSELOV, F. GUINEA, V. I. FAL'KO et A. K. GEIM, « Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices », *Nature*, vol. 497, no. 7451, p. 594–597, 2013.
- [146] A. CASTELLANOS-GOMEZ, M. BUSCEMA, R. MOLENAAR, V. SINGH, L. JANSSEN, H. S. VAN DER ZANT et G. A. STEELE, « Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping », *2D Materials*, vol. 1, no. 1, 2014.
- [147] X. CUI, G. H. LEE, Y. D. KIM, G. AREFE, P. Y. HUANG, C. H. LEE, D. A. CHENET, X. ZHANG, L. WANG, F. YE, F. PIZZOCCHERO, B. S. JESSEN, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, D. A. MULLER, T. LOW, P. KIM et J. HONE, « Multi-terminal transport measurements of MoS₂ using a van der Waals heterostructure device platform », *Nature Nanotechnology*, vol. 10, no. 6, p. 534–540, 2015.

- [148] K. KIM, A. DASILVA, S. HUANG, B. FALLAHAZAD, S. LARENTIS, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, B. J. LEROY, A. H. MACDONALD et E. TUTUC, « Tunable moiré bands and strong correlations in small-twist-angle bilayer graphene », *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 114, no. 13, p. 3364–3369, 2017.
- [149] A. S. MAYOROV, R. V. GORBACHEV, S. V. MOROZOV, L. BRITNELL, R. JALIL, L. A. PONOMARENKO, P. BLAKE, K. S. NOVOSELOV, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et A. K. GEIM, « Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature », *Nano Letters*, vol. 11, no. 6, p. 2396–2399, 2011.
- [150] S. J. HAIGH, A. GHOLINIA, R. JALIL, S. ROMANI, L. BRITNELL, D. C. ELIAS, K. S. NOVOSELOV, L. A. PONOMARENKO, A. K. GEIM et R. GORBACHEV, « Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices », *Nature Materials*, vol. 11, no. 9, p. 764–767, 2012.
- [151] J. J. SCHWARTZ, H.-J. CHUANG, M. R. ROSENBERGER, S. V. SIVARAM, K. M. MCCREARY, B. T. JONKER et A. CENTRONE, « Chemical Identification of Interlayer Contaminants within van der », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11, no. 28, p. 25578–25585, 2019.
- [152] A. P. ROONEY, A. KOZIKOV, A. N. RUDENKO, E. PRESTAT, M. J. HAMER, F. WITHERS, Y. CAO, K. S. NOVOSELOV, M. I. KATSNELSON, R. GORBACHEV et S. J. HAIGH, « Observing Imperfection in Atomic Interfaces for van der Waals Heterostructures », *Nano Letters*, vol. 17, no. 9, p. 5222–5228, 2017.
- [153] S. TOYODA, T. UWANNO, T. TANIGUCHI, K. WATANABE et K. NAGASHIO, « Pinpoint pick-up and bubble-free assembly of 2D materials using PDMS/PMMA polymers with lens shapes », *Applied Physics Express*, vol. 12, no. 5, 2019.
- [154] P. J. ZOMER, M. H. GUIMARÃES, J. C. BRANT, N. TOMBROS et B. J. VAN WEES, « Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 1, 2014.
- [155] M. R. ROSENBERGER, H. J. CHUANG, K. M. MCCREARY, A. T. HANBICKI, S. V. SIVARAM et B. T. JONKER, « Nano-"Squeegee" for the Creation of Clean 2D Material Interfaces », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 12, p. 10379–10387, 2018.
- [156] R. FRIENDA, E. NAVARRO-MORATALLA, P. GANT, D. PÉREZ DE LARA, P. JARILLO-HERRERO, R. V. GORBACHEV et A. CASTELLANOS-GOMEZ, « Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials », *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 1, p. 53–68, 2018.
- [157] L. WANG, I. MERIC, P. Y. HUANG, Q. GAO, Y. GAO, H. TRAN, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, L. M. CAMPOS, D. A. MULLER, J. GUO, P. KIM, J. HONE, K. L. SHEPARD et C. R. DEAN, « One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material », *Science*, vol. 342, p. 614–617, nov 2013.
- [158] F. PIZZOCCHERO, L. GAMMELGAARD, B. S. JESSEN, J. M. CARIDAD, L. WANG, J. HONE, P. BØGGILD et T. J. BOOTH, « The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures », *Nature Communications*, vol. 7, no. May, 2016.
- [159] S. MASUBUCHI, M. MORIMOTO, S. MORIKAWA, M. ONODERA, Y. ASAKAWA, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et T. MACHIDA, « Autonomous robotic searching and assembly of two-dimensional crystals to build van der Waals superlattices », *Nature Communications*, vol. 9, no. 1, p. 4–6, 2018.
- [160] F. BONACCORSO et Z. SUN, « Solution processing of graphene, topological insulators and other 2d crystals for ultrafast photonics », *Optical Materials Express*, vol. 4, p. 63, jan 2014.
- [161] R. J. SMITH, P. J. KING, M. LOTYA, C. WIRTZ, U. KHAN, S. DE, A. O'NEILL, G. S. DUESBERG, J. C. GRUNLAN, G. MORIARTY, J. CHEN, J. WANG, A. I. MINETT, V. NICOLSI et J. N. COLEMAN, « Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions », *Advanced Materials*, vol. 23, no. 34, p. 3944–3948, 2011.
- [162] Z. RAFIEI-SARMAZDEH, S. H. JAFARI, S. J. AHMADI et S. M. ZAHEDI-DIZAJI, « Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride with combined fast quenching and liquid exfoliation strategies », *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 6, p. 3162–3169, 2016.

- [163] T. CAREY, S. CACOVICH, G. DIVITINI, J. REN, A. MANSOURI, J. M. KIM, C. WANG, C. DUCATI, R. SORDAN et F. TORRISI, « Fully inkjet-printed two-dimensional material field-effect heterojunctions for wearable and textile electronics », *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, 2017.
- [164] A. F. KHAN, M. P. DOWN, G. C. SMITH, C. W. FOSTER et C. E. BANKS, « Surfactant-exfoliated 2D hexagonal boron nitride (2D-hBN) : role of surfactant upon the electrochemical reduction of oxygen and capacitance applications », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 8, p. 4103–4113, 2017.
- [165] W. Q. HAN, L. WU, Y. ZHU, K. WATANABE et T. TANIGUCHI, « Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets », *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 22, p. 1–4, 2008.
- [166] C. ZHI, Y. BANDO, C. TANG, H. KUWAHARA et D. GOLBERG, « Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties », *Advanced Materials*, vol. 21, no. 28, p. 2889–2893, 2009.
- [167] J. N. COLEMAN, M. LOTYA, A. O'NEILL, S. D. BERGIN, P. J. KING, U. KHAN, K. YOUNG, A. GAUCHER, S. DE, R. J. SMITH, I. V. SHVETS, S. K. ARORA, G. STANTON, H. Y. KIM, K. LEE, G. T. KIM, G. S. DUESBERG, T. HALLAM, J. J. BOLAND, J. J. WANG, J. F. DONEGAN, J. C. GRUNLAN, G. MORIARTY, A. SHMELIOV, R. J. NICHOLLS, J. M. PERKINS, E. M. GRIEVESON, K. THEUWISSEN, D. W. MCCOMB, P. D. NELLIST et V. NICOLOSI, « Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials », *Science*, vol. 331, no. 6017, p. 568–571, 2011.
- [168] L. CAO, S. EMAMI et K. LAFDI, « Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase », *Materials Express*, vol. 4, no. 2, p. 165–171, 2014.
- [169] K. L. MARSH, M. SOULIMAN et R. B. KANER, « Co-solvent exfoliation and suspension of hexagonal boron nitride », *Chemical Communications*, vol. 51, no. 1, p. 187–190, 2015.
- [170] W. GANNETT, W. REGAN, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, M. F. CROMMIE et A. ZETTL, « Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene », *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 24, p. 2009–2012, 2011.
- [171] Y. K. KOH, M. H. BAE, D. G. CAHILL et E. POP, « Reliably counting atomic planes of few-layer graphene ($n > 4$) », *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, p. 269–274, 2011.
- [172] S. ENGELS, B. TERRÉS, F. KLEIN, S. REICHARDT, M. GOLDSCHNE, S. KUHLEN, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et C. STAMPFER, « Impact of thermal annealing on graphene devices encapsulated in hexagonal boron nitride », *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 251, no. 12, p. 2545–2550, 2014.
- [173] E. KIM, T. YU, E. SANG SONG, B. YU, E. S. SONG et B. YU, « Chemical vapor deposition-assembled graphene field-effect transistor on hexagonal boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 98, may 2011.
- [174] N. PETRONE, C. R. DEAN, I. MERIC, A. M. VAN DER ZANDE, P. Y. HUANG, L. WANG, D. MULLER, K. L. SHEPARD et J. HONE, « Chemical vapor deposition-derived graphene with electrical performance of exfoliated graphene », *Nano Letters*, vol. 12, no. 6, p. 2751–2756, 2012.
- [175] J. LEE, T. J. HA, K. N. PARRISH, S. F. CHOWDHURY, L. TAO, A. DODABALAPUR et D. AKINWANDE, « High-performance current saturating graphene field-effect transistor with hexagonal boron nitride dielectric on flexible polymeric substrates », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 34, no. 2, p. 172–174, 2013.
- [176] A. DANKERT, B. KARPIAK et S. P. DASH, « Hall sensors batch-fabricated on all-CVD h-BN/graphene/h-BN heterostructures », *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 1–7, 2017.
- [177] Y. OKIGAWA, T. MASUZAWA, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et T. YAMADA, « Temperature dependence of carrier mobility in chemical vapor deposited graphene on high-pressure, high-temperature hexagonal boron nitride », *Applied Surface Science*, vol. 562, no. February, p. 150146, 2021.
- [178] P. C. FEIJOO, F. PASADAS, J. M. IGLESIAS, M. J. MARTIN, R. RENGEL, C. LI, W. KIM, J. RIIKONEN, H. LIPSANEN et D. JIMÉNEZ, « Scaling of graphene field-effect transistors supported on hexagonal boron nitride : Radio-frequency stability as a limiting factor », *Nanotechnology*, vol. 28, no. 48, 2017.
- [179] P. J. ZOMER, M. H. GUIMARÃES, N. TOMBROS et B. J. VAN WEES, « Long-distance spin transport in high-mobility graphene on hexagonal boron nitride », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 86, no. 16, p. 1–5, 2012.

- [180] S. Y. ZHAO, G. A. ELBAZ, D. K. BEDIKO, C. YU, D. K. EFETOV, Y. GUO, J. RAVICHANDRAN, K. A. MIN, S. HONG, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, L. E. BRUS, X. ROY et P. KIM, « Controlled Electrochemical Intercalation of Graphene/h-BN van der Waals Heterostructures », *Nano Letters*, vol. 18, no. 1, p. 460–466, 2018.
- [181] D. DE FAZIO, D. G. PURDIE, A. K. OTT, P. BRAEUNINGER-WEIMER, T. KHODKOV, S. GOOSSENS, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, P. LIVRERI, F. H. KOPPENS, S. HOFMANN, I. GOYKHMANN, A. C. FERRARI et A. LOMBARDO, « High-Mobility, Wet-Transferred Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition », *ACS Nano*, vol. 13, no. 8, p. 8926–8935, 2019.
- [182] N. SCHNEIDER, « Atomic Layer Deposition (ALD) Principes généraux , matériaux », 2016.
- [183] W. HAO, C. MARICHY, C. JOURNET et A. BRIOUDE, « A Novel Two-Step Ammonia-Free Atomic Layer Deposition Approach for Boron Nitride », *ChemNanoMat*, vol. 3, no. 9, p. 656–663, 2017.
- [184] M. WEBER, E. COY, I. IATSUNSKYI, L. YATE, P. MIELE et M. BECHELANY, « Mechanical properties of boron nitride thin films prepared by atomic layer deposition », *CrystEngComm*, vol. 19, no. 41, p. 6089–6094, 2017.
- [185] A. HAIDER, C. OZGIT-AKGUN, E. GOLDENBERG, A. K. OKYAY et N. BIYIKLI, « Low-temperature deposition of hexagonal boron nitride via sequential injection of triethylboron and N₂/H₂ plasma », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 12, p. 4052–4059, 2014.
- [186] M. SNURE, Q. PADUANO, M. HAMILTON, J. SHOAF et J. MATTHEW MANN, « Optical characterization of nanocrystalline boron nitride thin films grown by atomic layer deposition », *Thin Solid Films*, vol. 571, no. P1, p. 51–55, 2014.
- [187] H. PARK, T. K. KIM, S. W. CHO, H. S. JANG, S. I. LEE et S. Y. CHOI, « Large-scale synthesis of uniform hexagonal boron nitride films by plasma-enhanced atomic layer deposition », *Scientific Reports*, vol. 7, no. January, p. 1–8, 2017.
- [188] J. BEATTY, Y. CAO, I. TANABE, M. S. DRIVER, P. A. DOWBEN et J. A. KELBER, « Atomic layer-by-layer deposition of h-BN(0001) on cobalt : A building block for spintronics and graphene electronics », *Materials Research Express*, vol. 1, no. 4, 2015.
- [189] M. S. DRIVER, J. D. BEATTY, O. OLANIPEKUN, K. REID, A. RATH, P. M. VOYLES et J. A. KELBER, « Atomic Layer Epitaxy of h-BN(0001) Multilayers on Co(0001) and Molecular Beam Epitaxy Growth of Graphene on h-BN(0001)/Co(0001) », *Langmuir*, vol. 32, p. 2601–2607, mar 2016.
- [190] Y. KOBAYASHI, T. NAKAMURA, T. AKASAKA, T. MAKIMOTO et N. MATSUMOTO, « Ultraviolet luminescence from hexagonal boron nitride heteroepitaxial layers on Ni(111) grown by flow-rate modulation epitaxy », *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 244, no. 6, p. 1789–1792, 2007.
- [191] C. BJELKEVIG, Z. MI, J. XIAO, P. A. DOWBEN, L. WANG, W. N. MEI et J. A. KELBER, « Electronic structure of a graphene/hexagonal-BN heterostructure grown on Ru(0001) by chemical vapor deposition and atomic layer deposition : Extrinsicly doped graphene », *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 22, no. 30, 2010.
- [192] J. D. FERGUSON, A. W. WEIMER et S. M. GEORGE, « Atomic layer deposition of boron nitride using sequential exposures of BCl₃ and NH₃ », *Thin Solid Films*, vol. 413, no. 1-2, p. 16–25, 2002.
- [193] B. MARLID, M. OTTOSSON, U. PETERSSON, K. LARSSON et J. O. CARLSSON, « Atomic layer deposition of BN thin films », *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1-2, p. 167–171, 2002.
- [194] J. OLANDER, L. M. OTTOSSON, P. HESZLER, J. O. CARLSSON et K. M. LARSSON, « Laser-assisted atomic layer deposition of boron nitride thin films », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 11, no. 6-7, p. 330–337, 2005.
- [195] S. CONSIGLIO, R. D. CLARK, D. O'MEARA, C. S. WAJDA, K. TAPILY et G. J. LEUSINK, « Comparison of B₂O₃ and BN deposited by atomic layer deposition for forming ultrashallow dopant regions by solid state diffusion », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 34, no. 1, p. 01A102, 2016.
- [196] T. ALAM, B. WANG, R. PULAVARTHY, M. A. HAQUE, C. MURATORE, N. GLAVIN, A. K. ROY et A. A. VOEVODIN, « Domain engineering of physical vapor deposited two-dimensional materials », *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 21, p. 10–15, 2014.

- [197] N. R. GLAVIN, M. L. JESPERSEN, M. H. CHECK, J. HU, A. M. HILTON, T. S. FISHER et A. A. VOEVODIN, « Synthesis of few-layer, large area hexagonal-boron nitride by pulsed laser deposition », *Thin Solid Films*, vol. 572, p. 245–250, 2014.
- [198] M. A. UDDIN, N. GLAVIN, A. SINGH, R. NAGUY, M. JESPERSEN, A. VOEVODIN et G. KOLEY, « Mobility enhancement in graphene transistors on low temperature pulsed laser deposited boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 20, 2015.
- [199] N. R. GLAVIN, C. MURATORE, M. L. JESPERSEN, J. HU, P. T. HAGERTY, A. M. HILTON, A. T. BLAKE, C. A. GRABOWSKI, M. F. DURSTOCK, M. E. MCCONNEY, D. M. HILGEFORT, T. S. FISHER et A. A. VOEVODIN, « Amorphous Boron Nitride : A Universal, Ultrathin Dielectric for 2D Nanoelectronics », *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 16, p. 2640–2647, 2016.
- [200] D. J. KESTER, K. S. AILEY, R. F. DAVIS et K. L. MORE, « Phase evolution in boron nitride thin films », *Journal of Materials Research*, vol. 8, no. 6, p. 1213–1216, 1993.
- [201] C. L. TSAI, Y. KOBAYASHI, T. AKASAKA et M. KASU, « Molecular beam epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ni(1 1 1) substrate », *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 10, p. 3054–3057, 2009.
- [202] H. WANG, X. ZHANG, H. LIU, Z. YIN, J. MENG, J. XIA, X. M. MENG, J. WU et J. YOU, « Synthesis of Large-Sized Single-Crystal Hexagonal Boron Nitride Domains on Nickel Foils by Ion Beam Sputtering Deposition », *Advanced Materials*, vol. 27, no. 48, p. 8109–8115, 2015.
- [203] J. MENG, X. ZHANG, Y. WANG, Z. YIN, H. LIU, J. XIA, H. WANG, J. YOU, P. JIN, D. WANG et X. M. MENG, « Aligned Growth of Millimeter-Size Hexagonal Boron Nitride Single-Crystal Domains on Epitaxial Nickel Thin Film », *Small*, vol. 13, no. 18, p. 1–8, 2017.
- [204] J. MENG, B. MING, X. ZHANG, M. GAO, L. CHENG, Z. YIN, D. WANG, X. LI, J. YOU et R. WANG, « Controlled Growth of Unidirectionally Aligned Hexagonal Boron Nitride Domains on Single Crystal Ni (111)/MgO Thin Films », *Crystal Growth and Design*, vol. 19, no. 1, p. 453–459, 2019.
- [205] S. JÄGER, K. BEWILOGUA et C. P. KLAGES, « Infrared spectroscopic investigations on h-BN and mixed h/c-BN thin films », *Thin Solid Films*, vol. 245, no. 1-2, p. 50–54, 1994.
- [206] T. WITTKOWSKI, J. JORZICK, K. JUNG et B. HILLEBRANDS, « Elastic properties of thin h-BN films investigated by Brillouin light scattering », *Thin Solid Films*, vol. 353, no. 1, p. 137–143, 1999.
- [207] B. BENMOUSSA, J. D’HAEN, C. BORSCHEL, J. BARJON, A. SOLTANI, V. MORTET, C. RONNING, M. D’OLIES-LAEGER, H. G. BOYEN et K. HAENEN, « Hexagonal boron nitride nanowalls : Physical vapour deposition, 2D/3D morphology and spectroscopic analysis », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, no. 13, 2012.
- [208] P. SUTTER, J. LAHIRI, P. ZAHL, B. WANG et E. SUTTER, « Scalable synthesis of uniform few-layer hexagonal boron nitride dielectric films », *Nano Letters*, vol. 13, p. 276–281, jan 2013.
- [209] L. CAMILLI, E. SUTTER et P. SUTTER, « Growth of two-dimensional materials on non-catalytic substrates : H-BN/Au(111) », *2D Materials*, vol. 1, no. 2, 2014.
- [210] D. Q. HOANG, P. POBEDINSKAS, S. S. NICLEY, S. TURNER, S. D. JANSSENS, M. K. VAN BAEL, J. D’HAEN et K. HAENEN, « Elucidation of the Growth Mechanism of Sputtered 2D Hexagonal Boron Nitride Nanowalls », *Crystal Growth and Design*, vol. 16, no. 7, p. 3699–3708, 2016.
- [211] D. Q. HOANG, S. KORNEYCHUK, K. J. SANKARAN, P. POBEDINSKAS, S. DRIJKONINGEN, S. TURNER, M. K. VAN BAEL, J. VERBEECK, S. S. NICLEY et K. HAENEN, « Direct nucleation of hexagonal boron nitride on diamond : Crystalline properties of hBN nanowalls », *Acta Materialia*, vol. 127, p. 17–24, 2017.
- [212] Q. ABBAS, H. LIANG, J. SHI, Y. CHEN, X. XIA, A. ul AHMAD, J. LIU et G. DU, « Growth and characterization of amorphous boron nitride dielectric films on Si via RF sputtering at room temperature », *Materials Letters*, vol. 227, p. 284–288, 2018.
- [213] A. A. TONKIKH, E. N. VOLOSHINA, P. WERNER, H. BLUMTRITT, B. SENKOVSKIY, G. GÜNTHERODT, S. S. PARKIN et Y. S. DEDKOV, « Structural and electronic properties of epitaxial multilayer h-BN on Ni(111) for spintronics applications », *Scientific Reports*, vol. 6, no. 111, p. 1–26, 2016.

- [214] D. A. LALEYAN, K. MENGLE, S. ZHAO, Y. WANG, E. KIOUPAKIS et Z. MI, « Effect of growth temperature on the structural and optical properties of few-layer hexagonal boron nitride by molecular beam epitaxy », *Optics Express*, vol. 26, no. 18, p. 23031, 2018.
- [215] H. TIAN, A. KHANAKI, P. DAS, R. ZHENG, Z. CUI, Y. HE, W. SHI, Z. XU, R. LAKE et J. LIU, « Role of Carbon Interstitials in Transition Metal Substrates on Controllable Synthesis of High-Quality Large-Area Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Layers », *Nano Letters*, vol. 18, no. 6, p. 3352–3361, 2018.
- [216] S. NAKHAIE, M. HEILMANN, T. KRAUSE, M. HANKE et J. M. J. LOPES, « Nucleation and growth of atomically thin hexagonal boron nitride on Ni/MgO(111) by molecular beam epitaxy », *Journal of Applied Physics*, vol. 125, p. 115301, mar 2019.
- [217] S. NAKHAIE, J. M. WOFFORD, T. SCHUMANN, U. JAHN, M. RAMSTEINER, M. HANKE, J. M. LOPES et H. RIECHERT, « Synthesis of atomically thin hexagonal boron nitride films on nickel foils by molecular beam epitaxy », *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 21, 2015.
- [218] Z. XU, A. KHANAKI, H. TIAN, R. ZHENG, M. SUJA, J. G. ZHENG et J. LIU, « Direct growth of hexagonal boron nitride/graphene heterostructures on cobalt foil substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy », *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 4, 2016.
- [219] Z. XU, H. TIAN, A. KHANAKI, R. ZHENG, M. SUJA et J. LIU, « Large-area growth of multi-layer hexagonal boron nitride on polished cobalt foils by plasma-assisted molecular beam epitaxy », *Scientific Reports*, vol. 7, no. January, p. 1–7, 2017.
- [220] Y. HE, H. TIAN, A. KHANAKI, W. SHI, J. TRAN, Z. CUI, P. WEI et J. LIU, « Large-area adlayer-free single-layer h-BN film achieved by controlling intercalation growth », *Applied Surface Science*, vol. 498, no. September, p. 143851, 2019.
- [221] B. DENG, Z. LIU et H. PENG, « Toward Mass Production of CVD Graphene Films », *Advanced Materials*, vol. 31, no. 9, p. 1–25, 2019.
- [222] Y. ZHANG, Y. YAO, M. G. SENDEKU, L. YIN, X. ZHAN, F. WANG, Z. WANG et J. HE, « Recent Progress in CVD Growth of 2D Transition Metal Dichalcogenides and Related Heterostructures », *Advanced Materials*, vol. 31, no. 41, p. 1–30, 2019.
- [223] G. WOLF, J. BAUMANN, F. BAITALOW et F. P. HOFFMANN, « Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds », *Thermochimica Acta*, vol. 343, no. 1-2, p. 19–25, 2000.
- [224] F. BAITALOW, J. BAUMANN, G. WOLF, K. JAENICKE-ROÖBLER et G. LEITNER, « Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods », *Thermochimica Acta*, vol. 391, no. 1-2, p. 159–168, 2002.
- [225] V. BABENKO, G. LANE, A. A. KOOS, A. T. MURDOCK, K. SO, J. BRITTON, S. S. MEYSAMI, J. MOFFAT et N. GROBERT, « Time dependent decomposition of ammonia borane for the controlled production of 2D hexagonal boron nitride », *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 1–12, 2017.
- [226] P. BACHMANN, F. DÜLL, F. SPÄTH, U. BAUER, H. P. STEINRÜCK et C. PAPP, « A HR-XPS study of the formation of h-BN on Ni(111) from the two precursors, ammonia borane and borazine », *Journal of Chemical Physics*, vol. 149, no. 16, p. 1–7, 2018.
- [227] A. K.-W.-I. f. C. STOCK et E. K.-W.-I. f. C. POHLAND, « Borwasserstoffe, B₃N₃H₆ », *Journal of Chemical Information and Modeling*, vol. 59, p. 2215–2223, 1926.
- [228] W. HARSHBARGER, G. LEE, R. F. PORTER et S. H. BAUER, « The structure of borazine », *Inorganic Chemistry*, vol. 8, no. 8, p. 1683–1689, 1969.
- [229] A. S. ZAVGORODNII et A. Y. TIMOSHKIN, « Borazine Thermal Decomposition in Unsaturated Vapor », *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 88, no. 12, p. 2476–2479, 2018.
- [230] A. W. LAUBENGAYER, P. C. MOEWS et R. F. PORTER, « The Condensation of Borazine to Polycyclic Boron-Nitrogen Frameworks by Pyrolytic Dehydrogenation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, no. 6, p. 1337–1342, 1961.
- [231] P. J. FAZEN, E. E. REMSEN, J. S. BECK, P. J. CARROLL, A. R. MCGHIE et L. G. SNEDDON, « Synthesis, Properties, and Ceramic Conversion Reactions of Polyborazylene. A High-Yield Polymeric Precursor to Boron Nitride », *Chemistry of Materials*, vol. 7, no. 10, p. 1942–1956, 1995.

- [232] D. pyo KIM et J. ECONOMY, « Fabrication of Oxidation-Resistant Carbon Fiber/Boron Nitride Matrix Composites », *Chemistry of Materials*, vol. 5, no. 9, p. 1216–1220, 1993.
- [233] J. LI, S. BERNARD, V. SALLES, C. GERVAIS et P. MIELE, « Preparation of polyborazylene-derived bulk boron nitride with tunable properties by warm-pressing and pressureless pyrolysis », *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 6, p. 2010–2019, 2010.
- [234] C.-M. CHIANG, S. M. GATES et D. B. BEACH, « Low-temperature adsorption and decomposition on the Si (100) - (2 x 1) surface », *Surface Science*, vol. 261, no. 261, p. 88–98, 1992.
- [235] A. P. FARKAS, P. TÖRÖK, F. SOLYOSI, J. KISS et Z. KÓNYA, « Investigation of the adsorption properties of borazine and characterisation of boron nitride on Rh(1 1 1) by electron spectroscopic methods », *Applied Surface Science*, vol. 354, p. 367–372, 2015.
- [236] M. T. PAFFETT, R. J. SIMONSON, P. PAPIN et R. T. PAINE, « Borazine adsorption and decomposition at Pt(111) and Ru(001) surfaces », *Surface Science*, vol. 232, no. 3, p. 286–296, 1990.
- [237] F. ORLANDO, R. LARCIPRETE, P. LACOVIG, I. BOSCARATO, A. BARALDI et S. LIZZIT, « Epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ir(111) », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, p. 157–164, 2012.
- [238] N. UMEHARA, A. MASUDA, T. SHIMIZU, I. KUWAHARA, T. KOUNO, H. KOMINAMI et K. HARA, « Influences of growth parameters on the film formation of hexagonal boron nitride thin films grown on sapphire substrates by low-pressure chemical vapor deposition », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 5, p. 1–6, 2016.
- [239] B. GRAD, P. BLAHA, K. SCHWARZ, W. AUWÄRTER, T. GREBER, G. B. GRAD, P. BLAHA, K. SCHWARZ, W. AUWÄRTER, T. GREBER, B. GRAD, P. BLAHA, K. SCHWARZ, W. AUWÄRTER et T. GREBER, « Density functional theory investigation of the geometric and spintronic structure of h-BN/Ni(111) in view of photoemission and STM experiments », *Physical Review B*, vol. 68, no. 8, p. 1–7, 2003.
- [240] R. LASKOWSKI et P. BLAHA, « Unraveling the structure of the h-BN/Rh(111) nanomesh with ab initio calculations », *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 20, no. 6, 2008.
- [241] R. LASKOWSKI, P. BLAHA et K. SCHWARZ, « Bonding of hexagonal BN to transition metal surfaces : An ab initio density-functional theory study », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 78, no. 4, p. 1–10, 2008.
- [242] R. LASKOWSKI et P. BLAHA, « Ab initio study of h-BN nanomeshes on Ru(001), Rh(111), and Pt(111) », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 81, no. 7, p. 1–6, 2010.
- [243] J. GÓMEZ DÍAZ, Y. DING, R. KOITZ, A. P. SEITSONEN, M. IANNUZZI et J. HUTTER, « Hexagonal boron nitride on transition metal surfaces », *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 132, no. 4, p. 1–17, 2013.
- [244] X. GAO, S. WANG et S. LIN, « Defective Hexagonal Boron Nitride Nanosheet on Ni(111) and Cu(111) : Stability, Electronic Structures, and Potential Applications », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 36, p. 24238–24247, 2016.
- [245] Y. QI, N. HAN, Y. LI, Z. ZHANG, X. ZHOU, B. DENG, Q. LI, M. LIU, J. ZHAO, Z. LIU et Y. ZHANG, « Strong Adlayer-Substrate Interactions "break" the Patching Growth of h-BN onto Graphene on Re(0001) », *ACS Nano*, vol. 11, p. 1807–1815, feb 2017.
- [246] M. WANG, S. TANG, J. REN, B. WANG, Y. HAN et Y. DAI, « Magnetism in Boron Nitride Monolayer Induced by Cobalt or Nickel Doping », *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, no. 5, p. 1559–1565, 2018.
- [247] E. ROKUTA, Y. HASEGAWA, K. SUZUKI, Y. GAMOU, C. OSHIMA et A. NAGASHIMA, « Phonon dispersion of an epitaxial monolayer film of hexagonal boron nitride on ni(111) », *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 23, p. 4609–4612, 1997.
- [248] A. B. PREOBRJENSKI, A. S. VINOGRADOV et N. MÅRTENSSON, « Ni 3d-BN π hybridization at the h-BN/Ni(111) interface observed with core-level spectroscopies », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 70, no. 16, p. 1–8, 2004.
- [249] A. B. PREOBRJENSKI, A. S. VINOGRADOV et N. MÅRTENSSON, « Monolayer of h-BN chemisorbed on Cu(1 1 1) and Ni(1 1 1) : The role of the transition metal 3d states », *Surface Science*, vol. 582, no. 1-3, p. 21–30, 2005.

- [250] A. B. PREOBR AJENSKI, S. A. KRASNIKOV, A. S. VINOGRADOV, M. L. NG, T. KÄÄMBRE, A. A. CAFOLLA et N. MÄRTENSSON, « Adsorption-induced gap states of h-BN on metal surfaces », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, no. 8, p. 1–5, 2008.
- [251] T. GREBER, M. CORSO et J. OSTERWALDER, « Fermi surfaces of single layer dielectrics on transition metals », *Surface Science*, vol. 603, p. 1373–1377, jun 2009.
- [252] N. A. VINOGRADOV, A. A. ZAKHAROV, M. L. NG, A. MIKKELSEN, E. LUNDGREN, N. MÄRTENSSON et A. B. PREOBR AJENSKI, « One-dimensional corrugation of the h -BN monolayer on Fe(110) », *Langmuir*, vol. 28, p. 1775–1781, jan 2011.
- [253] M. CORSO, W. AUWÄRTER, M. MUNTWILER, A. TAMAI, T. GREBER et J. OSTERWALDER, « Boron Nitride Nanomesh », *Science*, vol. 303, no. 5655, p. 217–220, 2004.
- [254] S. BERNER, M. CORSO, R. WIDMER, O. GROENING, R. LASKOWSKI, P. BLAHA, K. SCHWARZ, A. GORIACHKO, H. OVER, S. GSELL, M. SCHRECK, H. SACHDEV, T. GREBER et J. OSTERWALDER, « Boron nitride nanomesh : Functionality from a corrugated monolayer », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, no. 27, p. 5115–5119, 2007.
- [255] O. BUNK, M. CORSO, D. MARTOCCIA, R. HERGER, P. R. WILLMOTT, B. D. PATTERSON, J. OSTERWALDER, J. F. van der VEEN et T. GREBER, « Surface X-ray diffraction study of boron- nitride nanomesh in air », *Surface Sciences*, vol. 601, no. 2, p. L7–L10, 2007.
- [256] I. BRIHUEGA, C. H. MICHAELIS, J. ZHANG, S. BOSE, V. SESSI, J. HONOLKA, M. ALEXANDER SCHNEIDER, A. ENDERS et K. KERN, « Electronic decoupling and templating of Co nanocluster arrays on the boron nitride nanomesh », *Surface Science*, vol. 602, no. 14, 2008.
- [257] G. DONG, E. B. FOURRÉ, F. C. TABAK et J. W. FRENKEN, « How boron nitride forms a regular nanomesh on Rh(111) », *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 9, p. 3–6, 2010.
- [258] H. SACHDEV, F. MÜLLER et S. HÜFNER, « BN analogues of graphene : On the formation mechanism of boronitrene layers - Solids with extreme structural anisotropy », *Diamond and Related Materials*, vol. 19, p. 1027–1033, jul 2010.
- [259] A. HEMMI, C. BERNARD, H. CUN, S. ROTH, M. KLÖCKNER, T. KÄLIN, M. WEINL, S. GSELL, M. SCHRECK, J. OSTERWALDER et T. GREBER, « High quality single atomic layer deposition of hexagonal boron nitride on single crystalline Rh (111) four-inch wafers », *Review of scientific instruments*, vol. 85, p. 1–5, 2014.
- [260] H. CUN, A. HEMMI, E. MINIUSSI, C. BERNARD, B. PROBST, K. LIU, D. T. ALEXANDER, A. KLEIBERT, G. METTE, M. WEINL, M. SCHRECK, J. OSTERWALDER, A. RADENOVIC et T. GREBER, « Centimeter-Sized Single-Orientation Monolayer Hexagonal Boron Nitride with or Without Nanovoids », *Nano Letters*, vol. 18, no. 2, p. 1205–1212, 2018.
- [261] R. GUBÓ, G. VÁRI, J. KISS, A. P. FARKAS, K. PALOTÁS, L. ÓVÁRI, A. BERKÓ et Z. KÓNYA, « Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rh(111) with gold », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, p. 15473–15485, jun 2018.
- [262] A. GORIACHKO, Y. HE, M. KNAPP, H. OVER, M. CORSO, T. BRUGGER, S. BERNER, J. OSTERWALDER et T. GREBER, « Self-assembly of a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001) », *Langmuir*, vol. 23, no. 6, p. 2928–2931, 2007.
- [263] P. SUTTER, J. LAHIRI, P. ALBRECHT et E. SUTTER, « Chemical vapor deposition and etching of high-quality monolayer hexagonal boron nitride films », *ACS Nano*, vol. 5, p. 7303–7309, sep 2011.
- [264] J. LU, P. S. E. YEO, Y. ZHENG, H. XU, C. K. GAN, M. B. SULLIVAN, A. H. CASTRO NETO et K. P. LOH, « Step flow versus mosaic film growth in hexagonal boron nitride », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 6, p. 2368–2373, 2013.
- [265] Q. ZHANG, Y. CHEN, C. ZHANG, C. R. PAN, M. Y. CHOU, C. ZENG et C. K. SHIH, « Bandgap renormalization and work function tuning in MoSe₂/hBN/Ru(0001) heterostructures », *Nature Communications*, vol. 7, p. 1–7, dec 2016.
- [266] F. ORLANDO, P. LACOVIG, L. OMICIUOLO, N. G. APOSTOL, R. LARCIPRETE, A. BARALDI et S. LIZZIT, « Epitaxial growth of a single-domain hexagonal boron nitride monolayer », *ACS Nano*, vol. 8, no. 12, p. 12063–12070, 2014.

- [267] F. H. FARWICK ZUM HAGEN, D. M. ZIMMERMANN, C. C. SILVA, C. SCHLUETER, N. ATODIRESEI, W. JOLIE, A. J. MARTÍNEZ-GALERA, D. DOMBROWSKI, U. A. SCHRÖDER, M. WILL, P. LAZIĆ, V. CACIUC, S. BLÜGEL, T. L. LEE, T. MICHELY et C. BUSSE, « Structure and Growth of Hexagonal Boron Nitride on Ir(111) », *ACS Nano*, vol. 10, no. 12, p. 11012–11026, 2016.
- [268] M. PETROVIĆ, U. HAGEMANN, M. HORN-VON HOEGEN et F. J. MEYER ZU HERINGDORF, « Microanalysis of single-layer hexagonal boron nitride islands on Ir(111) », *Applied Surface Science*, vol. 420, p. 504–510, oct 2017.
- [269] M. PETROVIĆ, M. H. von HOEGEN et F. J. MEYER ZU HERINGDORF, « Equilibrium shape of single-layer hexagonal boron nitride islands on iridium », *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 1–5, 2019.
- [270] Y. QI, Z. ZHANG, B. DENG, X. ZHOU, Q. LI, M. HONG, Y. LI, Z. LIU et Y. ZHANG, « Irreparable Defects Produced by the Patching of h-BN Frontiers on Strongly Interacting Re(0001) and Their Electronic Properties », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, p. 5849–5856, apr 2017.
- [271] A. NAGASHIMA, N. TEJIMA, Y. GAMOU, T. KAWAI et C. OSHIMA, « Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni(111) surface », *Physical Review B*, vol. 51, no. 7, p. 4606–46013, 1994.
- [272] Y. GAMOU, M. TERAI, A. NAGASHIMA et C. OSHIMA, « Atomic Structural Analysis of a Monolayer Epitaxial Film of Hexagonal Boron Nitride/Ni(111) studied by LEED Intensity Analysis », *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, vol. 44, p. 211–214, 1997.
- [273] W. AUWÄRTER, T. J. KREUTZ, T. GREBER et J. OSTERWALDER, « XPD and STM investigation of hexagonal boron nitride on Ni(111) », *Surface Science*, vol. 429, no. 1, p. 229–236, 1999.
- [274] J. OSTERWALDER, W. AUWÄRTER, M. MUNTWILER et T. GREBER, « Growth Morphologies and Defect Structure in Hexagonal Boron Nitride Films on Ni(111) : A Combined STM and XPD Study », *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 1, no. December, p. 124–129, 2003.
- [275] W. AUWÄRTER, H. U. SUTER, H. SACHDEV et T. GREBER, « Synthesis of One Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine (ClBNH)₃ », *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 2, p. 343–345, 2004.
- [276] O. TSUDA, K. WATANABE et T. TANIGUCHI, « Band-edge luminescence at room temperature of boron nitride synthesized by thermal chemical vapor phase deposition », *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 : Letters*, vol. 46, no. 12-16, 2007.
- [277] Y. KOBAYASHI, T. AKASAKA et T. MAKIMOTO, « Hexagonal boron nitride grown by MOVPE », *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 23, p. 5048–5052, 2008.
- [278] D. USACHOV, V. K. ADAMCHUK, D. HABERER, A. GRÜNEIS, H. SACHDEV, A. B. PREOBRJENSKI, C. LAUB-SCHAT et D. V. VYALIKH, « Quasifreestanding single-layer hexagonal boron nitride as a substrate for graphene synthesis », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 82, no. 7, p. 1–6, 2010.
- [279] M. CATTELAN, B. MARKMAN, G. LUCCHINI, P. K. DAS, I. VOBORNIK, J. A. ROBINSON, S. AGNOLI et G. GRANOZZI, « New Strategy for the Growth of Complex Heterostructures Based on Different 2D Materials », *Chemistry of Materials*, vol. 27, p. 4105–4113, jun 2015.
- [280] R. DROST, S. KEZILEBIEKE, M. M. ERVASTI, S. K. HÄMÄLÄINEN, F. SCHULZ, A. HARJU et P. LILJEROTH, « Synthesis of Extended Atomically Perfect Zigzag Graphene - Boron Nitride Interfaces », *Scientific Reports*, vol. 5, p. 1–8, 2015.
- [281] P. C. MENDE, Q. GAO, A. ISMACH, H. CHOU, M. WIDOM, R. RUOFF, L. COLOMBO et R. M. FEENSTRA, « Characterization of hexagonal boron nitride layers on nickel surfaces by low-energy electron microscopy », *Surface Science*, vol. 659, p. 31–42, 2017.
- [282] F. SPÄTH, J. GEBHARDT, F. DÜLL, U. BAUER, P. BACHMANN, C. GLEICHWEIT, A. GÖRLING, H. P. STEINRÜCK et C. PAPP, « Hydrogenation and hydrogen intercalation of hexagonal boron nitride on Ni(1 1 1) : Reactivity and electronic structure », *2D Materials*, vol. 4, no. 3, 2017.

- [283] L. FERNANDEZ, A. A. MAKAROVA, C. LAUBSCHAT, D. V. VYALIKH, D. Y. USACHOV, J. E. ORTEGA et F. SCHILLER, « Boron nitride monolayer growth on vicinal Ni(1 1 1) surfaces systematically studied with a curved crystal », *2D Materials*, vol. 6, no. 2, 2019.
- [284] T. GREBER, L. BRANDENBERGER, M. CORSO, A. TAMAI et J. OSTERWALDER, « Single layer hexagonal boron nitride films on Ni(110) », *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 4, no. April, p. 410–413, 2006.
- [285] R. M. DESROSIERS, D. W. GREVE et A. J. GELLMAN, « Nucleation of boron nitride thin films on Ni(100) », *Surface Science*, vol. 382, no. 1-3, p. 35–48, 1997.
- [286] W. AUWÄRTER, M. MUNTWILER, J. OSTERWALDER et T. GREBER, « Defect lines and two-domain structure of hexagonal boron nitride films on Ni(1 1 1) », *Surface Science*, vol. 545, p. L735–L740, nov 2003.
- [287] A. B. TASLIM, H. NAKAJIMA, Y. C. LIN, Y. UCHIDA, K. KAWAHARA, T. OKAZAKI, K. SUENAGA, H. HIBINO et H. AGO, « Synthesis of sub-millimeter single-crystal grains of aligned hexagonal boron nitride on an epitaxial Ni film », *Nanoscale*, vol. 11, no. 31, p. 14668–14675, 2019.
- [288] A. L. GIBB, N. ALEM, J. H. CHEN, K. J. ERICKSON, J. CISTON, A. GAUTAM, M. LINCK et A. ZETTL, « Atomic resolution imaging of grain boundary defects in monolayer chemical vapor deposition-grown hexagonal boron nitride », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 18, p. 6758–6761, 2013.
- [289] A. ISMACH, H. CHOU, P. MENDE, A. DOLOCAN, R. ADDOU, S. ALONI, R. WALLACE, R. FEENSTRA, R. S. RUOFF et L. COLOMBO, « Carbon-assisted chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride », *2D Materials*, vol. 4, no. 2, 2017.
- [290] S. CANEVA, R. S. WEATHERUP, B. C. BAYER, R. BLUME, A. CABRERO-VILATELA, P. BRAEUNINGER-WEIMER, M. B. MARTIN, R. WANG, C. BAEHTZ, R. SCHLOEGL, J. C. MEYER et S. HOFMANN, « Controlling Catalyst Bulk Reservoir Effects for Monolayer Hexagonal Boron Nitride CVD », *Nano Letters*, vol. 16, no. 2, p. 1250–1261, 2016.
- [291] S. CANEVA, M. B. MARTIN, L. D'ARSIÉ, A. I. ARIA, H. SEZEN, M. AMATI, L. GREGORATTI, H. SUGIME, S. ESCONJAUREGUI, J. ROBERTSON, S. HOFMANN et R. S. WEATHERUP, « From Growth Surface to Device Interface : Preserving Metallic Fe under Monolayer Hexagonal Boron Nitride », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 35, p. 29973–29981, 2017.
- [292] B. C. BAYER, S. CANEVA, T. J. PENNYCOOK, J. KOTAKOSKI, C. MANGLER, S. HOFMANN et J. C. MEYER, « Introducing Overlapping Grain Boundaries in Chemical Vapor Deposited Hexagonal Boron Nitride Monolayer Films », *ACS Nano*, vol. 11, no. 5, p. 4521–4527, 2017.
- [293] V. BABENKO, Y. FAN, V. P. VEIGANG-RADULESCU, B. BRENNAN, A. J. POLLARD, O. BURTON, J. A. ALEXANDER-WEBBER, R. S. WEATHERUP, B. CANTO, M. OTTO, D. NEUMAIER et S. HOFMANN, « Oxidising and carburising catalyst conditioning for the controlled growth and transfer of large crystal monolayer hexagonal boron nitride », *2D Materials*, vol. 7, no. 024005, 2020.
- [294] E. DUDROVÁ, M. SELECKÁ, R. BUREŠ et M. KABÁTOVÁ, « Effect of boron addition on microstructure and properties of sintered Fe-1.5Mo powder materials », *ISIJ International*, vol. 37, no. 1, p. 59–64, 1997.
- [295] J. KUNZE, « Thermodynamic calculation of phase diagrams in the iron-nitrogen system », *Steel Research*, vol. 57, no. 8, p. 361–367, 1986.
- [296] P. R. KIDAMBI, R. BLUME, J. KLING, J. B. WAGNER, C. BAEHTZ, R. S. WEATHERUP, R. SCHLOEGL, B. C. BAYER et S. HOFMANN, « In situ observations during chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride on polycrystalline copper », *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 22, p. 6380–6392, 2014.
- [297] R. J. CHANG, X. WANG, S. WANG, Y. SHENG, B. PORTER, H. BHASKARAN et J. H. WARNER, « Growth of Large Single-Crystalline Monolayer Hexagonal Boron Nitride by Oxide-Assisted Chemical Vapor Deposition », *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 15, p. 6252–6260, 2017.
- [298] X. SONG, J. GAO, Y. NIE, T. GAO, J. SUN, D. MA, Q. LI, Y. CHEN, C. JIN, A. BACHMATIUK, M. H. RÜMMELI, F. DING, Y. ZHANG et Z. LIU, « Chemical vapor deposition growth of large-scale hexagonal boron nitride with controllable orientation », *Nano Research*, vol. 8, no. 10, p. 3164–3176, 2015.

- [299] W. WANG, R. SHI, J. WANG, N. SHEN, Y. WANG, H. ZHANG, B. N. CHANDRASHEKAR, X. CAI, W. ZHU, A. AMINI, N. WANG et C. CHENG, « Free-Molecular-Flow Modulated Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Monolayers », *Crystal Growth and Design*, vol. 19, no. 12, p. 7007–7014, 2019.
- [300] Q. LI, X. ZOU, M. LIU, J. SUN, Y. GAO, Y. QI, X. ZHOU, B. I. YAKOBSON, Y. ZHANG et Z. LIU, « Grain Boundary Structures and Electronic Properties of Hexagonal Boron Nitride on Cu(111) », *Nano Letters*, vol. 15, p. 5804–5810, sep 2015.
- [301] Y. STEHLE, H. M. MEYER, R. R. UNOCIC, M. KIDDER, G. POLIZOS, P. G. DATSKOS, R. JACKSON, S. N. SMIRNOV et I. V. VLASSIOUK, « Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Monolayer : Control of Nucleation and Crystal Morphology », *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 23, p. 8041–8047, 2015.
- [302] Q. WU, J. H. PARK, S. PARK, S. J. JUNG, H. SUH, N. PARK, W. WONGWIRIYAPAN, S. LEE, Y. H. LEE et Y. J. SONG, « Single Crystalline Film of Hexagonal Boron Nitride Atomic Monolayer by Controlling Nucleation Seeds and Domains », *Scientific Reports*, vol. 5, 2015.
- [303] J. LI, Y. LI, J. YIN, X. REN, X. LIU, C. JIN et W. GUO, « Growth of Polar Hexagonal Boron Nitride Monolayer on Nonpolar Copper with Unique Orientation », *Small*, vol. 12, no. 27, p. 3645–3650, 2016.
- [304] R. Y. TAY, M. H. GRIEP, G. MALLICK, S. H. TSANG, R. S. SINGH, T. TUMLIN, E. H. T. TEO et S. P. KARNA, « Growth of large single-crystalline two-dimensional boron nitride hexagons on electropolished copper », *Nano Letters*, vol. 14, no. 2, p. 839–846, 2014.
- [305] L. WANG, B. WU, J. CHEN, H. LIU, P. HU et Y. LIU, « Monolayer hexagonal boron nitride films with large domain size and clean interface for enhancing the mobility of graphene-based field-effect transistors », *Advanced Materials*, vol. 26, no. 10, p. 1559–1564, 2014.
- [306] R. Y. TAY, H. LI, S. H. TSANG, M. ZHU, M. LOEBLEIN, L. JING, F. N. LEONG et E. H. T. TEO, « Trimethylamine Borane : A New Single-Source Precursor for Monolayer h-BN Single Crystals and h-BCN Thin Films », *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 7, p. 2180–2190, 2016.
- [307] L. WANG, X. XU, L. ZHANG, R. QIAO, M. WU, Z. WANG, S. ZHANG, J. LIANG, Z. ZHANG, Z. ZHANG, W. CHEN, X. XIE, J. ZONG, Y. SHAN, Y. GUO, M. WILLINGER, H. WU, Q. LI, W. WANG, P. GAO, S. WU, Y. ZHANG, Y. JIANG, D. YU, E. WANG, X. BAI, Z. J. WANG, F. DING et K. LIU, « Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper », *Nature*, vol. 570, p. 91–95, jun 2019.
- [308] L. WANG, B. WU, L. JIANG, J. CHEN, Y. LI, W. GUO, P. HU et Y. LIU, « Growth and Etching of Monolayer Hexagonal Boron Nitride », *Advanced Materials*, vol. 27, no. 33, p. 4858–4864, 2015.
- [309] J. YIN, J. YU, X. LI, J. LI, J. ZHOU, Z. ZHANG et W. GUO, « Large Single-Crystal Hexagonal Boron Nitride Monolayer Domains with Controlled Morphology and Straight Merging Boundaries », *Small*, vol. 11, no. 35, p. 4497–4502, 2015.
- [310] X. SONG, Q. LI, J. JI, Z. YAN, Y. GU, C. HUO, Y. ZOU, C. ZHI et H. ZENG, « A comprehensive investigation on CVD growth thermokinetics of h-BN white graphene », *2D Materials*, vol. 3, no. 3, 2016.
- [311] B. SOMPALLE, J. BORME, F. CERQUEIRA, T. SUN, R. CAMPOS et P. ALPUIM, « Chemical Vapour Deposition of Hexagonal Boron Nitride for Two Dimensional Electronics », *U.Porto Journal of Engineering*, vol. 3, no. 3, p. 27–34, 2018.
- [312] Y. JI, B. CALDERON, Y. HAN, P. CUEVA, N. R. JUNGWIRTH, H. A. ALSALMAN, J. HWANG, G. D. FUCHS, D. A. MULLER et M. G. SPENCER, « Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Mono-, Bi-, Tri-Layer Hexagonal Boron Nitride and Their Interlayer Stacking », *ACS Nano*, vol. 11, no. 12, p. 12057–12066, 2017.
- [313] L. SONG, L. CI, H. LU, P. B. SOROKIN, C. JIN, J. NI, A. G. KVASHNIN, D. G. KVASHNIN, J. LOU, B. I. YAKOBSON et P. M. AJAYAN, « Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers », *Nano Letters*, vol. 10, no. 8, p. 3209–3215, 2010.
- [314] K. H. LEE, H. J. SHIN, J. LEE, I. Y. LEE, G. H. KIM, J. Y. CHOI et S. W. KIM, « Large-scale synthesis of high-quality hexagonal boron nitride nanosheets for large-area graphene electronics », *Nano Letters*, vol. 12, no. 2, p. 714–718, 2012.

- [315] N. GUO, J. WEI, Y. JIA, H. SUN, Y. WANG, K. ZHAO, X. SHI, L. ZHANG, X. LI, A. CAO, H. ZHU, K. WANG et D. WU, « Fabrication of large area hexagonal boron nitride thin films for bendable capacitors », *Nano Research*, vol. 6, no. 8, p. 602–610, 2013.
- [316] A. GIBB, N. ALEM et A. ZETTL, « Low pressure chemical vapor deposition synthesis of hexagonal boron nitride on polycrystalline metal foils », *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 250, no. 12, p. 2727–2731, 2013.
- [317] M. H. KHAN, Z. HUANG, F. XIAO, G. CASILLAS, Z. CHEN, P. J. MOLINO et H. K. LIU, « Synthesis of large and few atomic layers of Hexagonal boron nitride on melted copper », *Scientific Reports*, vol. 5, p. 25–27, 2015.
- [318] A. R. JANG, S. HONG, C. HYUN, S. I. YOON, G. KIM, H. Y. JEONG, T. J. SHIN, S. O. PARK, K. WONG, S. K. KWAK, N. PARK, K. YU, E. CHOI, A. MISHCHENKO, F. WITHERS, K. S. NOVOSELOV, H. LIM et H. S. SHIN, « Wafer-Scale and Wrinkle-Free Epitaxial Growth of Single-Orientated Multilayer Hexagonal Boron Nitride on Sapphire », *Nano Letters*, vol. 16, no. 5, p. 3360–3366, 2016.
- [319] J. C. KOEPKE, J. D. WOOD, Y. CHEN, S. W. SCHMUCKER, X. LIU, N. N. CHANG, L. NIENHAUS, J. W. DO, E. A. CARRION, J. HEWAPARAKRAMA, A. RANGARAJAN, I. DATYE, R. MEHTA, R. T. HAASCH, M. GRUEBELE, G. S. GIROLAMI, E. POP et J. W. LYDING, « Role of pressure in the growth of hexagonal boron nitride thin films from ammonia-borane », *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 12, p. 4169–4179, 2016.
- [320] A. AZIZI, M. A. ALSAUD et N. ALEM, « Controlled growth and Atomic-scale Characterization of Two-dimensional hexagonal boron nitride crystals », *Journal of Crystal Growth*, vol. 496-497, no. March, p. 51–56, 2018.
- [321] J. LIN, R. Y. TAY, H. LI, L. JING, S. H. TSANG, H. WANG, M. ZHU, D. G. MCCULLOCH et E. H. T. TEO, « Smoothing of wrinkles in CVD-grown hexagonal boron nitride films », *Nanoscale*, vol. 10, no. 34, p. 16243–16251, 2018.
- [322] D. ZHANG, G. MENG, K. WANG, X. GAO, C. DONG, F. WU et Y. CHENG, « Effect of Flow Rate and Precursor Sublimation Temperature on the LPCVD Growth of Hexagonal Boron Nitride », *IEEE*, no. 2016, p. 1–4, 2018.
- [323] D. GENG, X. ZHAO, K. ZHOU, W. FU, Z. XU, S. J. PENNYCOOK, L. K. ANG et H. Y. YANG, « From Self-Assembly Hierarchical h-BN Patterns to Centimeter-Scale Uniform Monolayer h-BN Film », *Advanced Materials Interfaces*, vol. 6, no. 1, p. 1–9, 2019.
- [324] E. ČAVAR, R. WESTERSTRÖM, A. MIKKELSEN, E. LUNDGREN, A. S. VINOGRADOV, M. L. NG, A. B. PREO-BRAJENSKI, A. A. ZAKHAROV et N. MÅRTENSSON, « A single h-BN layer on Pt(1 1 1) », *Surface Science*, vol. 602, p. 1722–1726, may 2008.
- [325] Y. GAO, W. REN, T. MA, Z. LIU, Y. ZHANG, W. B. LIU, L. P. MA, X. MA et H. M. CHENG, « Repeated and controlled growth of monolayer, bilayer and few-layer hexagonal boron nitride on Pt foils », *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, p. 5199–5206, 2013.
- [326] G. KIM, A. R. JANG, H. Y. JEONG, Z. LEE, D. J. KANG et H. S. SHIN, « Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil », *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, p. 1834–1839, 2013.
- [327] J. H. PARK, J. C. PARK, S. J. YUN, H. KIM, D. H. LUONG, S. M. KIM, S. H. CHOI, W. YANG, J. KONG, K. K. KIM et Y. H. LEE, « Large-area monolayer hexagonal boron nitride on Pt foil », *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, p. 8520–8528, 2014.
- [328] Y. ZHANG, X. WENG, H. LI, H. LI, M. WEI, J. XIAO, Z. LIU, M. CHEN, Q. FU et X. BAO, « Hexagonal boron nitride cover on Pt(111) : A new route to tune molecule-metal interaction and metal-catalyzed reactions », *Nano Letters*, vol. 15, no. 5, p. 3616–3623, 2015.
- [329] R. WANG, D. G. PURDIE, Y. FAN, F. C. MASSABUAU, P. BRAEUNINGER-WEIMER, O. J. BURTON, R. BLUME, R. SCHLOEGL, A. LOMBARDO, R. S. WEATHERUP et S. HOFMANN, « A peeling approach for integrated manufacturing of large monolayer h-BN crystals », *ACS Nano*, vol. 13, no. 2, p. 2114–2126, 2019.
- [330] H. YING, X. LI, D. LI, M. HUANG, W. WAN, Q. YAO, X. CHEN, Z. WANG, Y. WU, L. WANG et S. CHEN, « Ni foam assisted synthesis of high quality hexagonal boron nitride with large domain size and controllable thickness », *2D Materials*, vol. 5, no. 2, 2018.

- [331] S. ACHILLI, E. CAVALIERE, T. H. NGUYEN, M. CATTELAN et S. AGNOLI, « Growth and electronic structure of 2D hexagonal nanosheets on a corrugated rectangular substrate », *Nanotechnology*, vol. 29, 2018.
- [332] D. STEINER, F. MITTENDORFER et E. BERTEL, « Quasiliquid Layer Promotes Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Single-Domain Growth : H-BN on Pt(110) », *ACS Nano*, vol. 13, no. 6, p. 7083–7090, 2019.
- [333] F. MÜLLER, K. STÖWE et H. SACHDEV, « Symmetry versus commensurability : Epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Pt(111) from B-trichloroborazine (Cl₃BH₃)₃ », *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 13, p. 3464–3467, 2005.
- [334] F. MÜLLER, S. HÜFNER, H. SACHDEV, R. LASKOWSKI, P. BLAHA et K. SCHWARZ, « Epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ag (111) », *Physical Review B*, vol. 82, no. 111, p. 6–9, 2010.
- [335] F. MÜLLER et S. GRANDTHYLL, « Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001) », *Surface Science*, vol. 617, p. 207–210, nov 2013.
- [336] J. S. LEE, S. H. CHOI, S. J. YUN, Y. I. KIM, S. BOANDOH, J. H. PARK, B. G. SHIN, H. KO, S. H. LEE, Y. M. KIM, Y. H. LEE, K. K. KIM et S. M. KIM, « Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film via self-collimated grain formation », *Science*, vol. 362, p. 817–821, nov 2018.
- [337] D. J. CHAKRABARTI et D. E. LAUGHLIN, « The B-Cu (Boron-Copper) System », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 1, p. 45–48, 1982.
- [338] X. HU, T. BJÖRKMAN, H. LIPSANEN, L. SUN et A. V. KRASHENINNIKOV, « Solubility of Boron, Carbon, and Nitrogen in Transition Metals : Getting Insight into Trends from First-Principles Calculations », *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 16, p. 3263–3268, 2015.
- [339] S. M. GILBERT, T. PHAM, M. DOGAN, S. OH, B. SHEVITSKI, G. SCHUMM, S. LIU, P. ERCIUS, S. ALONI, M. L. COHEN et A. ZETTL, « Alternative stacking sequences in hexagonal boron nitride », *2D Materials*, vol. 6, no. 2, 2019.
- [340] K. K. KIM, A. HSU, X. JIA, S. M. KIM, Y. SHI, M. DRESSELHAUS, T. PALACIOS et J. KONG, « Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride film as a dielectric layer for graphene devices », *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, p. 8583–8590, 2012.
- [341] M. W. IQBAL, M. Z. IQBAL, X. JIN, J. EOM et C. HWANG, « Superior characteristics of graphene field effect transistor enclosed by chemical-vapor-deposition-grown hexagonal boron nitride », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 37, p. 7776–7784, 2014.
- [342] S. K. JANG, J. YOUN, Y. J. SONG et S. LEE, « Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride as a Gate Dielectric », *Scientific Reports*, vol. 6, no. April, p. 1–9, 2016.
- [343] A. AZIZI, M. R. GADINSKI, Q. LI, M. A. ALSAUD, J. WANG, Y. WANG, B. WANG, F. LIU, L.-Q. CHEN, N. ALEM et Q. WANG, « Transport evidence for the coexistence of the topological surface state and a two-dimensional electron gas in BiSbTe₃ topological insulator », *Advanced Materials*, vol. 29, no. 35, p. 11, 2017.
- [344] Y. SHI, X. LIANG, B. YUAN, V. CHEN, H. LI, F. HUI, Z. YU, F. YUAN, E. POP, H. S. WONG et M. LANZA, « Electronic synapses made of layered two-dimensional materials », *Nature Electronics*, vol. 1, no. 8, p. 458–465, 2018.
- [345] R. SINGH, G. KALITA, R. D. MAHYAVANSHI, S. ADHIKARI, H. UCHIDA, M. TANEMURA, M. UMENO et T. KAWAHARA, « Low temperature wafer-scale synthesis of hexagonal boron nitride by microwave assisted surface wave plasma chemical vapour deposition », *AIP Advances*, vol. 9, no. 3, 2019.
- [346] W.-H. LIN, V. W. BRAR, D. JARIWALA, M. C. SHERROTT, W.-S. TSENG, C.-I. WU, N.-C. YEH et H. A. ATWATER, « Atomic-scale Structural and Chemical Characterization of Hexagonal Boron Nitride Layers Synthesized at the Wafer-Scale with Monolayer Thickness Control », *Chemistry of Materials*, 2017.
- [347] H. YANG, L. WANG, F. GAO, M. DAI, Y. HU, H. CHEN, J. ZHANG, Y. QIU, D. C. JIA, Y. ZHOU et P. HU, « Shape evolution of two dimensional hexagonal boron nitride single domains on Cu/Ni alloy and its applications in ultraviolet detection », *Nanotechnology*, vol. 30, apr 2019.
- [348] J. KOUVETAKIS, V. V. PATEL, C. W. MILLER et D. B. BEACH, « Composition and structure of boron nitride films deposited by chemical vapor deposition from borazine », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 8, p. 3929–3933, 1990.

- [349] J. YU, L. QIN, Y. HAO, S. KUANG, X. BAI, Y.-m. CHONG, W. ZHANG et E. WANG, « Vertically Aligned Boron Nitride Nanosheets : Chemical Vapor Synthesis, Ultraviolet Light Emission, and Superhydrophobicity », *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, p. 414–422, 2010.
- [350] R. Y. TAY, S. H. TSANG, M. LOEBLEIN, W. L. CHOW, G. C. LOH, J. W. TOH, S. L. ANG et E. H. T. TEO, « Direct growth of nanocrystalline hexagonal boron nitride films on dielectric substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 10, p. 6–11, 2015.
- [351] Y. CHEN, H. LIANG, X. XIA, H. ZHANG, J. SHI, Q. ABBAS et G. DU, « Growth temperature impact on film quality of hBN grown on Al₂O₃ using non-catalyzed borazane CVD », *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 28, no. 19, p. 14341–14347, 2017.
- [352] A. RICE, A. ALLERMAN, M. CRAWFORD, T. BEECHEM, T. OHTA, C. SPATARU, J. FIGIEL et M. SMITH, « Effects of deposition temperature and ammonia flow on metal-organic chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride », *Journal of Crystal Growth*, vol. 485, p. 90–95, 2018.
- [353] Q. S. PADUANO, M. SNURE, J. BONDY et T. W. ZENS, « Self-terminating growth in hexagonal boron nitride by metal organic chemical vapor deposition », *Applied Physics Express*, vol. 7, no. 7, 2014.
- [354] M. CHUBAROV, H. PEDERSEN, H. HÖGBERG, A. HENRY et Z. CZIGÁNY, « Initial stages of growth and the influence of temperature during chemical vapor deposition of sp²-BN films », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 33, no. 6, p. 061520, 2015.
- [355] M. CHUBAROV, H. PEDERSEN, H. HÖGBERG, V. DARAKCHIEVA, J. JENSEN, P. O. PERSSON et A. HENRY, « Epitaxial CVD growth of sp²-hybridized boron nitride using aluminum nitride as buffer layer », *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, vol. 5, no. 10-11, p. 397–399, 2011.
- [356] M. CHUBAROV, H. PEDERSEN, H. HÖGBERG, S. FILIPPOV, J. A. ENGELBRECHT, J. O'CONNEL et A. HENRY, « Boron nitride : A new photonic material », *Physica B : Condensed Matter*, vol. 439, p. 29–34, 2014.
- [357] X. LI, S. SUNDARAM, Y. EL GMILI, T. AYARI, R. PUYBARET, G. PATRIARCHE, P. L. VOSS, J. P. SALVESTRINI et A. OUGAZZADEN, « Large-area two-dimensional layered hexagonal boron nitride grown on sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy », *Crystal Growth and Design*, vol. 16, no. 6, p. 3409–3415, 2016.
- [358] X. LI, M. B. JORDAN, T. AYARI, S. SUNDARAM, Y. EL GMILI, S. ALAM, M. ALAM, G. PATRIARCHE, P. L. VOSS, J. PAUL SALVESTRINI et A. OUGAZZADEN, « Flexible metal-semiconductor-metal device prototype on wafer-scale thick boron nitride layers grown by MOVPE », *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 1–8, 2017.
- [359] Q. PADUANO, M. SNURE, D. WEYBURNE, A. KIEFER, G. SIEGEL et J. HU, « Metalorganic chemical vapor deposition of few-layer sp² bonded boron nitride films », *Journal of Crystal Growth*, vol. 449, p. 148–155, 2016.
- [360] D. Y. KIM, N. HAN, H. JEONG, J. KIM, S. HWANG, K. SONG, S. Y. CHOI et J. K. KIM, « Pressure-Dependent Growth of Wafer-Scale Few-layer h-BN by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition », *Crystal Growth and Design*, vol. 17, no. 5, p. 2569–2575, 2017.
- [361] S. VANGALA, G. SIEGEL, T. PRUSNICK et M. SNURE, « Wafer scale BN on sapphire substrates for improved graphene transport », *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, p. 1–9, 2018.
- [362] S. H. LEE, H. JEONG, O. F. N. OKELLO, S. XIAO, S. MOON, D. Y. KIM, G. Y. KIM, J. I. LO, Y. C. PENG, B. M. CHENG, H. MIYAKE, S. Y. CHOI et J. K. KIM, « Improvements in structural and optical properties of wafer-scale hexagonal boron nitride film by post-growth annealing », *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 1–8, 2019.
- [363] A. HENRY, M. CHUBAROV, Z. CZIGÁNY, M. GARBRECHT et H. HÖGBERG, « Early stages of growth and crystal structure evolution of boron nitride thin films », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 5, p. 1–6, 2016.
- [364] M. CHUBAROV, H. PEDERSEN, H. HÖGBERG, J. JENSEN et A. HENRY, « Growth of high quality epitaxial rhombohedral boron nitride », *Crystal Growth and Design*, vol. 12, no. 6, p. 3215–3220, 2012.
- [365] X. YANG, S. NITTA, K. NAGAMATSU, S. Y. BAE, H. J. LEE, Y. LIU, M. PRISTOVSEK, Y. HONDA et H. AMANO, « Growth of hexagonal boron nitride on sapphire substrate by pulsed-mode metalorganic vapor phase epitaxy », *Journal of Crystal Growth*, vol. 482, p. 1–8, 2018.

- [366] L. SOUQUI, H. PEDERSEN et H. HÖGBERG, « Thermal chemical vapor deposition of epitaxial rhombohedral boron nitride from trimethylboron and ammonia », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 37, no. 2, p. 020603, 2019.
- [367] M. CHUBAROV, H. PEDERSEN, H. HÖGBERG, Z. CZIGÁNY, M. GARBRECHT et A. HENRY, « Polytype pure sp²-BN thin films as dictated by the substrate crystal structure », *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 5, p. 1640–1645, 2015.
- [368] M. CHUBAROV, H. PEDERSEN, H. HÖGBERG et A. HENRY, « On the effect of silicon in CVD of sp² hybridized boron nitride thin films », *CrystEngComm*, vol. 15, no. 3, p. 455–458, 2013.
- [369] S. M. KIM, A. HSU, M. H. PARK, S. H. CHAE, S. J. YUN, J. S. LEE, D. H. CHO, W. FANG, C. LEE, T. PALACIOS, M. DRESSELHAUS, K. K. KIM, Y. H. LEE et J. KONG, « Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance », *Nature Communications*, vol. 6, 2015.
- [370] Y. UCHIDA, S. NAKANDAKARI, K. KAWAHARA, S. YAMASAKI, M. MITSUHARA et H. AGO, « Controlled Growth of Large-Area Uniform Multilayer Hexagonal Boron Nitride as an Effective 2D Substrate », *ACS Nano*, vol. 12, no. 6, p. 6236–6244, 2018.
- [371] H. A. WRIEDT, N. A. GOKCEN et R. H. NAFZIGER, « The Fe-N (Iron-Nitrogen) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, no. 4, p. 355–377, 1987.
- [372] A. ISMACH, H. CHOU, D. A. FERRER, Y. WU, S. MCDONNELL, H. C. FLORESCA, A. COVACEVICH, C. POPE, R. PINER, M. J. KIM, R. M. WALLACE, L. COLOMBO et R. S. RUOFF, « Toward the controlled synthesis of hexagonal boron nitride films », *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, p. 6378–6385, 2012.
- [373] Y. H. LEE, K. K. LIU, A. Y. LU, C. Y. WU, C. T. LIN, W. ZHANG, C. Y. SU, C. L. HSU, T. W. LIN, K. H. WEI, Y. SHI et L. J. LI, « Growth selectivity of hexagonal-boron nitride layers on Ni with various crystal orientations », *RSC Advances*, vol. 2, no. 1, p. 111–115, 2012.
- [374] S. SUZUKI et H. HIBINO, « Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride », *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, vol. 10, no. April, p. 133–138, 2012.
- [375] S. K. KIM, H. CHO, M. J. KIM, H. J. LEE, J. H. PARK, Y. B. LEE, H. C. KIM, C. W. YOON, S. W. NAM et S. O. KANG, « Efficient catalytic conversion of ammonia borane to borazine and its use for hexagonal boron nitride (white graphene) », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 6, p. 1976–1981, 2013.
- [376] Z. LIU, L. MA, G. SHI, W. ZHOU, Y. GONG, S. LEI, X. YANG, J. ZHANG, J. YU, K. P. HACKENBERG, A. BABAKHANI, J. C. IDROBO, R. VAJTAI, J. LOU et P. M. AJAYAN, « In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes », *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 2, p. 119–124, 2013.
- [377] H. ZHOU, J. ZHU, Z. LIU, Z. YAN, X. FAN, J. LIN, G. WANG, Q. YAN, T. YU, P. M. AJAYAN et J. M. TOUR, « High thermal conductivity of suspended few-layer hexagonal boron nitride sheets », *Nano Research*, vol. 7, no. 8, p. 1232–1240, 2014.
- [378] H. CHO, S. PARK, D. I. WON, S. O. KANG, S. S. PYO, D. I. KIM, S. M. KIM, H. C. KIM et M. J. KIM, « Growth kinetics of white graphene (h-BN) on a planarised Ni foil surface », *Scientific Reports*, vol. 5, p. 1–10, 2015.
- [379] S. SONDE, A. DOLOCAN, N. LU, C. CORBET, M. J. KIM, E. TUTUC, S. K. BANERJEE et L. COLOMBO, « Ultrathin, wafer-scale hexagonal boron nitride on dielectric surfaces by diffusion and segregation mechanism », *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 1–10, 2017.
- [380] H. CHOU, S. MAJUMDER, A. ROY, M. CATALANO, P. ZHUANG, M. QUEVEDO-LOPEZ, L. COLOMBO et S. K. BANERJEE, « Dependence of h-BN Film Thickness as Grown on Nickel Single-Crystal Substrates of Different Orientations », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 51, p. 44862–44870, 2018.
- [381] H. PRÉVOST, A. ANDRIEUX-LEDIER, N. DORVAL, F. FOSSARD, J.-S. MÉROT, L. SCHUE, A. PLAUD, E. HÉRIPRÉ, J. BARJON et A. LOISEAU, « Heteroepitaxial growth of sp² -hybridized boron nitride multilayer on nickel substrates by CVD : the key role of the substrate orientation », *2D Materials*, vol. 7, p. 045018, jul 2020.

- [382] H. JEONG, D. Y. KIM, J. KIM, S. MOON, N. HAN, S. H. LEE, O. F. N. OKELLO, K. SONG, S. Y. CHOI et J. K. KIM, « Wafer-scale and selective-area growth of high-quality hexagonal boron nitride on Ni(111) by metal-organic chemical vapor deposition », *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 1–8, 2019.
- [383] G. SIEGEL, G. GRZYBOWCKI, A. HILTON, C. MURATORE et M. SNURE, « Growth of multi-layer hBN on Ni(111) substrates via MOCVD », *Crystals*, vol. 9, no. 7, p. 1–10, 2019.
- [384] Y. SHI, C. HAMSEN, X. JIA, K. K. KIM, A. REINA, M. HOFMANN, A. L. HSU, K. ZHANG, H. LI, Z. Y. JUANG, M. S. DRESSELHAUS, L. J. LI et J. KONG, « Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition », *Nano Letters*, vol. 10, no. 10, p. 4134–4139, 2010.
- [385] Y. SONG, C. ZHANG, B. LI, D. JIANG, G. DING, H. WANG et X. XIE, « Triggering the atomic layers control of hexagonal boron nitride films », *Applied Surface Science*, vol. 313, p. 647–653, 2014.
- [386] S. PARK, J. LEE, H. S. KIM, J. B. PARK, K. H. LEE, S. A. HAN, S. HWANG, S. W. KIM et H. J. SHIN, « Formation of hexagonal boron nitride by metal atomic vacancy-assisted b-n molecular diffusion », *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, p. 633–638, 2015.
- [387] H. OH, J. JO, Y. TCHOE, H. YOON, H. HWI LEE, S.-S. KIM, M. KIM, B.-H. SOHN et G.-C. YI, « Centimeter-sized epitaxial h-BN films », *NPG Asia Materials*, vol. 8, no. 11, p. e330–e330, 2016.
- [388] Y. YANG, Q. FU, H. LI, M. WEI, J. XIAO, W. WEI et X. BAO, « Creating a Nanospace under an h-BN Cover for Adlayer Growth on Nickel(111) », *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, p. 11589–11598, 2015.
- [389] R. F. ABDULRAHMAN et A. HENDRY, « Solubility of nitrogen in liquid nickel-based alloys », *Metallurgical and Materials Transactions B : Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 32, no. 6, p. 1103–1112, 2001.
- [390] F. ZHANG, Y. GUO, Z. SONG et G. CHEN, « Deposition of high quality cubic boron nitride films on nickel substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 65, no. 8, p. 971–973, 1994.
- [391] K. I. PORTNOI et V. M. ROMASHOV, « Binary constitution diagrams of systems composed of various elements and boron - A review », may 1972.
- [392] S. LIU, A. C. VAN DUIN, D. M. VAN DUIN, B. LIU et J. H. EDGAR, « Atomistic Insights into Nucleation and Formation of Hexagonal Boron Nitride on Nickel from First-Principles-Based Reactive Molecular Dynamics Simulations », *ACS Nano*, vol. 11, no. 4, p. 3585–3596, 2017.
- [393] S. LIU, J. COMER, A. C. VAN DUIN, D. M. VAN DUIN, B. LIU et J. H. EDGAR, « Predicting the preferred morphology of hexagonal boron nitride domain structure on nickel from ReaxFF-based molecular dynamics simulations », *Nanoscale*, vol. 11, no. 12, p. 5607–5616, 2019.
- [394] S. SUZUKI, R. M. PALLARES et H. HIBINO, « Growth of atomically thin hexagonal boron nitride films by diffusion through a metal film and precipitation », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, no. 38, 2012.
- [395] S. SUZUKI, R. MOLTO PALLARES, C. M. OROFEO et H. HIBINO, « Boron nitride growth on metal foil using solid sources », *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 31, no. 4, 2013.
- [396] P. C. YANG, J. T. PRATER, W. LIU, J. T. GLASS et R. F. DAVIS, « The formation of epitaxial hexagonal boron nitride on nickel substrates », *Journal of Electronic Materials*, vol. 34, no. 12, p. 1558–1564, 2005.
- [397] M. LI, S. ZHOU, R. WANG, Y. YU, H. WONG, Z. LUO, H. LI, L. GAN et T. ZHAI, « In situ formed nanoparticle-assisted growth of large-size single crystalline h-BN on copper », *Nanoscale*, vol. 10, no. 37, p. 17865–17872, 2018.
- [398] S. BAE, H. KIM, Y. LEE, X. XU, J. S. PARK, Y. ZHENG, J. BALAKRISHNAN, T. LEI, H. RI KIM, Y. I. SONG, Y. J. KIM, K. S. KIM, B. ÖZYILMAZ, J. H. AHN, B. H. HONG et S. IJIMA, « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 8, p. 574–578, 2010.
- [399] X. LIANG, B. A. SPERLING, I. CALIZO, G. CHENG, C. A. HACKER, Q. ZHANG, Y. OBENG, K. YAN, H. PENG, Q. LI, X. ZHU, H. YUAN, A. R. H. WALKER, Z. LIU, L.-m. PENG et C. A. RICHTER, « Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene », *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, p. 9144–9153, 2011.

- [400] G. DEOKAR, J. AVILA, I. RAZADO-COLAMBO, J. CODRON, C. BOYAVAL et E. GALOPIN, « Towards high quality CVD graphene growth and transfer », *CARBON*, vol. 89, p. 82–92, 2015.
- [401] L. H. KARLSSON, J. BIRCH, A. MOCKUTE, A. S. INGASON, H. Q. TA, M. H. RUMMELI, J. ROSEN et P. O. PERSSON, « Graphene on graphene formation from PMMA residues during annealing », *Vacuum*, vol. 137, p. 191–194, 2017.
- [402] L.-W. HUANG, C.-K. CHANG, F.-C. CHIEN, K.-H. CHEN, P. CHEN, F.-R. CHEN et C.-S. CHANG, « Characterization of the cleaning process on a transferred graphene », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 32, no. 5, p. 050601, 2014.
- [403] C. T. CHERIAN, F. GIUSTINIANO, I. MARTIN-FERNANDEZ, H. ANDERSEN, J. BALAKRISHNAN et B. ÖZYILMAZ, « 'Bubble-free' electrochemical delamination of CVD graphene films », *Small*, vol. 11, no. 2, p. 189–194, 2015.
- [404] O. M. NAYFEH, A. GLEN BIRDWELL, C. TAN, M. DUBEY, H. GULLAPALLI, Z. LIU, A. LEELA MOHANA REDDY et P. M. AJAYAN, « Increased mobility for layer-by-layer transferred chemical vapor deposited graphene/boron-nitride thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 10, p. 1–4, 2013.
- [405] C. GONG, H. C. FLORESCA, D. HINOJOS, S. MCDONNELL, X. QIN, Y. HAO, S. JANDHYALA, G. MORDI, J. KIM, L. COLOMBO, R. S. RUOFF, M. J. KIM, K. CHO, R. M. WALLACE et Y. J. CHABAL, « Rapid selective etching of PMMA residues from transferred graphene by carbon dioxide », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 44, p. 23000–23008, 2013.
- [406] W. XIE, L. T. WENG, K. M. NG, C. K. CHAN et C. M. CHAN, « Clean graphene surface through high temperature annealing », *Carbon*, vol. 94, p. 740–748, 2015.
- [407] Y. C. LIN, C. JIN, J. C. LEE, S. F. JEN, K. SUENAGA et P. W. CHIU, « Clean transfer of graphene for isolation and suspension », *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, p. 2362–2368, 2011.
- [408] J. D. WOOD, G. P. DOIDGE, E. A. CARRION, J. C. KOEPKE, A. JOSHUA, I. DATYE, A. BEHNAME, J. HEWAPARAKRAMA, B. ARUIN, Y. CHEN, H. DONG, R. T. HAASCH, H. W. LYDING et E. POP, « Annealing Free , Clean Graphene Transfer using Alternative Polymer Scaffolds », *Nanotechnology*, vol. 26, no. 5, 2015.
- [409] Z.-q. XU, Y. ZHANG, S. LIN, C. ZHENG, Y. L. ZHONG, X. XIA, Z. LI, P. J. SOPHIA, M. S. FUHRER, Y.-B. CHENG et Q. BAO, « Synthesis and Transfer of Large-Area Monolayer WS₂ Crystals : Moving Toward the Recyclable Use of Sapphire », *ACS Nano*, vol. 9, no. 6, p. 6178–6187, 2015.
- [410] Z. ZHANG, J. DU, D. ZHANG, H. SUN, L. YIN, L. MA, J. CHEN, D. MA, H. M. CHENG et W. REN, « Rosin-enabled ultraclean and damage-free transfer of graphene for large-area flexible organic light-emitting diodes », *Nature Communications*, vol. 8, 2017.
- [411] W. REGAN, N. ALEM, B. ALEMÁN, B. GENG, Ç. GIRIT, L. MASERATI, F. WANG, M. CROMMIE et A. ZETTL, « A direct transfer of layer-area graphene », *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 11, p. 2008–2011, 2010.
- [412] X. LI, S. LIN, X. LIN, Z. XU, P. WANG, S. ZHANG, H. ZHONG, W. XU, Z. WU et W. FANG, « Graphene/h-BN/GaAs sandwich diode as solar cell and photodetector », *Optics Express*, vol. 24, no. 1, p. 134, 2016.
- [413] Y. QIAN, H. VAN NGOC et D. J. KANG, « Growth of Graphene/h-BN Heterostructures on Recyclable Pt Foils by One-Batch Chemical Vapor Deposition », *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 1–9, 2017.
- [414] H. PANDEY, M. SHAYGAN, S. SAWALLICH, S. KATARIA, Z. WANG, A. NOCULAK, M. OTTO, M. NAGEL, R. NEGRA, D. NEUMAIER et M. C. LEMME, « All CVD Boron Nitride Encapsulated Graphene FETs with CMOS Compatible Metal Edge Contacts », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 65, no. 10, p. 4129–4134, 2018.
- [415] Q. WU, S. K. JANG, S. PARK, S. J. JUNG, H. SUH, Y. H. LEE, S. LEE et Y. J. SONG, « In situ synthesis of a large area boron nitride/graphene monolayer/boron nitride film by chemical vapor deposition », *Nanoscale*, vol. 7, no. 17, p. 7574–7579, 2015.
- [416] M. K. JOO, J. KIM, J. H. PARK, V. L. NGUYEN, K. K. KIM, Y. H. LEE et D. SUH, « Large-Scale Graphene on Hexagonal-BN Hall Elements : Prediction of Sensor Performance without Magnetic Field », *ACS Nano*, vol. 10, no. 9, p. 8803–8811, 2016.

- [417] X. SONG, T. GAO, Y. NIE, J. ZHUANG, J. SUN, D. MA, J. SHI, Y. LIN, F. DING, Y. ZHANG et Z. LIU, « Seed-Assisted Growth of Single-Crystalline Patterned Graphene Domains on Hexagonal Boron Nitride by Chemical Vapor Deposition », *Nano Letters*, vol. 16, p. 6109–6116, oct 2016.
- [418] L. BRITNELL, R. V. GORBACHEV, R. JALIL, B. D. BELLE, F. SCHEDIN, A. MISHCHENKO, T. GEORGIU, M. I. KATSNELSON, L. EAVES, S. V. MOROZOV, N. M. PERES, J. LEIST, A. K. GEIM, K. S. NOVOSELOV et L. A. PONOMARENKO, « Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures », *Science*, vol. 335, p. 947–950, feb 2012.
- [419] L. BRITNELL, R. V. GORBACHEV, R. JALIL, B. D. BELLE, F. SCHEDIN, M. I. KATSNELSON, L. EAVES, S. V. MOROZOV, A. S. MAYOROV, N. M. PERES, A. H. CASTRO NETO, J. LEIST, A. K. GEIM, L. A. PONOMARENKO et K. S. NOVOSELOV, « Electron tunneling through ultrathin boron nitride crystalline barriers », *Nano Letters*, vol. 12, no. 3, p. 1707–1710, 2012.
- [420] G. H. LEE, Y. J. YU, C. LEE, C. DEAN, K. L. SHEPARD, P. KIM et J. HONE, « Electron tunneling through atomically flat and ultrathin hexagonal boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 24, p. 1–4, 2011.
- [421] S. SINGH, J. KATOCH, J. XU, C. TAN, T. ZHU, W. AMAMOU, J. HONE et R. KAWAKAMI, « Nanosecond spin relaxation times in single layer graphene spin valves with hexagonal boron nitride tunnel barriers », *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 12, 2016.
- [422] P. U. ASSHOFF, J. L. SAMBRICIO, A. P. ROONEY, S. SLIZOVSKIY, A. MISHCHENKO, A. M. RAKOWSKI, E. W. HILL, A. K. GEIM, S. J. HAIGH, V. I. FAL'KO, I. J. VERA-MARUN et I. V. GRIGORIEVA, « Magnetoresistance of vertical Co-graphene-NiFe junctions controlled by charge transfer and proximity-induced spin splitting in graphene », *2D Materials*, vol. 4, no. 3, 2017.
- [423] P. U. ASSHOFF, J. L. SAMBRICIO, S. SLIZOVSKIY, A. P. ROONEY, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, S. J. HAIGH, V. FAL'KO, I. V. GRIGORIEVA et I. J. VERA-MARUN, « Magnetoresistance in Co-hBN-NiFe Tunnel Junctions Enhanced by Resonant Tunneling through Single Defects in Ultrathin hBN Barriers », *Nano Letters*, vol. 18, no. 11, p. 6954–6960, 2018.
- [424] A. DANKERT, M. VENKATA KAMALAKAR, A. WAJID, R. S. PATEL et S. P. DASH, « Tunnel magnetoresistance with atomically thin two-dimensional hexagonal boron nitride barriers », *Nano Research*, vol. 8, no. 4, p. 1357–1364, 2015.
- [425] M. PIQUEMAL-BANCI, R. GALCERAN, S. CANEVA, M. B. MARTIN, R. S. WEATHERUP, P. R. KIDAMBI, K. BOUZEHOUE, S. XAVIER, A. ANANE, F. PETROFF, A. FERT, J. ROBERTSON, S. HOFMANN, B. DLUBAK et P. SENEOR, « Magnetic tunnel junctions with monolayer hexagonal boron nitride tunnel barriers », *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 10, p. 25–28, 2016.
- [426] OLYMPUS et EVIDENT, « Mesure de la rugosité de surface : paramètres », 2022.
- [427] H. PAQUETON et J. RUSTE, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Techniques de l'ingénieur*, p. 1–16, 2013.
- [428] D. B. WILLIAMS et C. B. CARTER, *Transmission Electron Microscopy*. 1996.
- [429] C. OPHUS, « A fast image simulation algorithm for scanning transmission electron microscopy », *Advanced Structural and Chemical Imaging*, vol. 3, no. 1, p. 1–11, 2017.
- [430] A. PRYOR, C. OPHUS et J. MIAO, « A streaming multi-GPU implementation of image simulation algorithms for scanning transmission electron microscopy », *Advanced Structural and Chemical Imaging*, vol. 3, no. 1, 2017.
- [431] L. RANGEL DACOSTA, H. G. BROWN, P. M. PELZ, A. RAKOWSKI, N. BARBER, P. O'DONOVAN, P. McBEAN, L. JONES, J. CISTON, M. C. SCOTT et C. OPHUS, « Prismatic 2.0 – Simulation software for scanning and high resolution transmission electron microscopy (STEM and HRTEM) », *Micron*, vol. 151, no. September, p. 103141, 2021.
- [432] R. ARENAL, M. KOCIK et N. J. ZALUZEC, « High-angular-resolution electron energy loss spectroscopy of hexagonal boron nitride », *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 20, 2007.
- [433] D. G. MCCULLOCH, D. W. LAU, R. J. NICHOLLS et J. M. PERKINS, « The near edge structure of cubic boron nitride », *Micron*, vol. 43, no. 1, p. 43–48, 2012.

- [434] S. P. HUBER, E. GULLIKSON, R. W. VAN DE KRUIJS, F. BIJKERK et D. PRENDERGAST, « Oxygen-stabilized triangular defects in hexagonal boron nitride », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 92, no. 24, p. 1–7, 2015.
- [435] P. EWELS, T. SIKORA, V. SERIN, C. P. EWELS et L. LAJAUNIE, « A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database : Eelsdb.eu », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 22, no. 3, p. 717–724, 2016.
- [436] R. FRANKE, S. BENDER, A. A. PAVLYCHEV et N. G. FOMINYCH, « A quasi-atomic treatment of chemical and structural effects on K-shell excitations in hexagonal and cubic BN crystals », *Chemical Physics*, vol. 216, p. 243–257, 1997.
- [437] I. CARETTI et I. JIMÉNEZ, « Point defects in hexagonal BN, BC₃ and BC_xN compounds studied by x-ray absorption near-edge structure », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 2, 2011.
- [438] E. LE RU et P. ETCHEGOIN, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy : and Related Plasmonic Effects*. Elsevier, 2008.
- [439] G. J. EXARHOS et J. W. SCHAAF, « Raman scattering from boron nitride coatings at high temperatures », *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 4, p. 2543–2548, 1991.
- [440] N. R. ARUTYUNYAN, E. D. OBRAZTSOVA, M. SILLY, P. JAFFRENNOU, B. ATTAL-TRETOUT, A. LOISEAU et A. L. CHUVILIN, « Thermal effects in Raman spectra of hexagonal boron nitride and nanotube-containing boron nitride soot », *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 243, no. 13, p. 3316–3319, 2006.
- [441] M. KARIM, J. M. J. LOPES et M. RAMSTEINER, « The impact of ultraviolet laser excitation during Raman spectroscopy of hexagonal boron nitride thin films », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 51, no. 12, p. 2468–2477, 2020.
- [442] R. HILLENBRAND, B. KNOLL et F. KEILMANN, « Pure optical contrast in scattering-type scanning near-field microscopy », *Journal of Microscopy*, vol. 202, no. October 2000, p. 77–83, 2001.
- [443] M. MOŹDŹONEK, P. A. CABAN, J. GACA, M. WÓJCIK et A. PIĄTKOWSKA, « Determination of the thickness of BN layers on the Al₂O₃ substrate by FT-IR spectroscopy », *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, vol. 48, p. 15–20, 2020.
- [444] M. TAKAMURA et Y. TANIYASU, « Nanoscale evaluation of the number of layers of hexagonal boron nitride by scattering-type scanning near-field optical microscopy », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 60, 2021.
- [445] Z. SHI, H. A. BECHTEL, S. BERWEGER, Y. SUN, B. ZENG, C. JIN, H. CHANG, M. C. MARTIN, M. B. RASCHKE et F. WANG, « Amplitude- and Phase-Resolved Nanospectral Imaging of Phonon Polaritons in Hexagonal Boron Nitride », *ACS Photonics*, vol. 2, no. 7, p. 790–796, 2015.
- [446] X. GUO, K. BERTLING et A. D. RAKIC, « Optical constants from scattering-type scanning near-field optical microscope Optical constants from scattering-type scanning near-field optical microscope », *Applied Phys*, vol. 041103, no. January, 2021.
- [447] L. ABOU-HAMDAN, *On the radiative properties of passive and active subwavelength mid-infrared devices*. Thèse doctorat, 2023.
- [448] R. J. SIMONSON et M. TRENARY, « An Infrared Study of the Adsorption of Borazine, (BHNH)₃, on the Pt(111) Surface », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 54-55, p. 717–728, jan 1990.
- [449] F. L. GALEENER, « Raman and ESR studies of the thermal history of amorphous SiO₂ », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 71, no. 1-3, p. 373–386, 1985.
- [450] K. Y. MA, L. ZHANG, S. JIN, Y. WANG, S. I. YOON, H. HWANG, J. OH, D. S. JEONG, M. WANG, S. CHATTERJEE, G. KIM, A.-r. JANG, J. YANG, S. RYU, H. Y. JEONG, R. S. RUOFF, M. CHHOWALLA, F. DING et H. S. SHIN, « Epitaxial single-crystal hexagonal boron nitride multilayers on Ni (111) », *Nature*, vol. 606, no. May 2021, p. 88–93, 2022.
- [451] T. A. CHEN, C. P. CHUU, C. C. TSENG, C. K. WEN, H. S. WONG, S. PAN, R. LI, T. A. CHAO, W. C. CHUEH, Y. ZHANG, Q. FU, B. I. YAKOBSON, W. H. CHANG et L. J. LI, « Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111) », *Nature*, vol. 579, no. 7798, p. 219–223, 2020.

- [452] H. AGO, I. TANAKA, C. M. OROFEO, M. TSUJI et K. I. IKEDA, « Patterned growth of graphene over epitaxial catalyst », *Small*, vol. 6, no. 11, p. 1226–1233, 2010.
- [453] J. YE et C. V. THOMPSON, « Mechanisms of complex morphological evolution during solid-state dewetting of single-crystal nickel thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 7, p. 95–98, 2010.
- [454] A. DAHAL, H. COY-DIAZ, R. ADDOU, J. LALLO, E. SUTTER et M. BATZILL, « Preparation and characterization of Ni(111)/graphene/Y₂O₃(111) heterostructures », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 19, 2013.
- [455] P. ZELLER, M. WEINL, F. SPECK, M. OSTLER, A. K. HENSS, T. SEYLLER, M. SCHRECK et J. WINTERLIN, « Single Crystalline Metal Films as Substrates for Graphene Growth », *Annalen der Physik*, vol. 529, no. 11, p. 1–14, 2017.
- [456] D. L. MILLER, M. W. KELLER, J. M. SHAW, A. N. CHIARAMONTI et R. R. KELLER, « Epitaxial (111) films of Cu, Ni, and Cu_xNi_y on α -Al₂O₃(0001) for graphene growth by chemical vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 6, 2012.
- [457] M. A. NICOLET et M. BARTUR, « Diffusion Barriers in Layered Contact Structures. », *Journal of vacuum science & technology*, vol. 19, no. 3, p. 786–793, 1981.
- [458] J. O. OLOWOLAFE, M.-A. NICOLET et J. W. MAYER, « Influence of the Nature of the Si Substrate On Nickel Silicide Formed From Thin Ni Films », *Thin Solid Films*, vol. 38, p. 143–150, 1976.
- [459] S. GAUDET, P. DESJARDINS et C. LAVOIE, « The thermally-induced reaction of thin Ni films with Si : Effect of the substrate orientation », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 11, 2011.
- [460] A. LUBIG, C. BUCHAL, D. GUGGI, C. L. JIA et B. STRITZKER, « Epitaxial growth of monoclinic and cubic ZrO₂ on Si(100) without prior removal of the native SiO₂ », *Thin Solid Films*, vol. 217, no. 1-2, p. 125–128, 1992.
- [461] C. V. THOMPSON, « Solid-State Dewetting of Thin Films », *Annual Review of Materials Research*, vol. 42, no. 1, p. 399–434, 2012.
- [462] S. SINHARROY et L. L. LEVENSON, « The formation and decomposition of nickel carbide in evaporated nickel films on graphite », *Thin Solid Films*, vol. 53, no. 1, p. 31–36, 1978.
- [463] B. C. BAYER, D. A. BOSWORTH, F. B. MICHAELIS, R. BLUME, G. HABLER, R. ABART, R. S. WEATHERUP, P. R. KIDAMBI, J. J. BAUMBERG, A. KNOP-GERICKE, R. SCHLOEGL, C. BAEHTZ, Z. H. BARBER, J. C. MEYER et S. HOFMANN, « In Situ Observations of Phase Transitions in Metastable Nickel (Carbide)/Carbon Nanocomposites », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 39, p. 22571–22584, 2016.
- [464] B. DLUBAK, M. B. MARTIN, R. S. WEATHERUP, H. YANG, C. DERANLOT, R. BLUME, R. SCHLOEGL, A. FERT, A. ANANE, S. HOFMANN, P. SENEOR et J. ROBERTSON, « Graphene-passivated nickel as an oxidation-resistant electrode for spintronics », *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, p. 10930–10934, 2012.
- [465] P. ZELLER, F. SPECK, M. WEINL, M. OSTLER, M. SCHRECK, T. SEYLLER et J. WINTERLIN, « Healing of graphene on single crystalline Ni (111) films », *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 191612–1–191612–4, 2014.
- [466] M. LIEHR, J. E. LEWIS et G. W. RUBLOFF, « Kinetics of high-temperature thermal decomposition of SiO₂ on Si(100) », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 4, p. 1559–1562, 1986.
- [467] H. E. SASSE et U. KÖNIG, « SiO diffusion during thermal decomposition of SiO₂ », *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 10, p. 6194–6196, 1990.
- [468] G. LUCOVSKY, « Atomic structure and thermal stability of silicon suboxides in bulk thin films and in transition regions at Si-SiO₂ interfaces », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227-230, no. PART 1, p. 1–14, 1998.
- [469] J. MATEJICEK, S. SAMPATH, P. C. BRAND et H. J. PRASK, « Quenching, thermal and residual stress in plasma sprayed deposits : NiCrAlY and YSZ coatings », *Acta Materialia*, vol. 47, no. 2, p. 607–617, 1999.
- [470] H. JAMALI, R. MOZAFARINIA, R. SHOJA RAZAVI et R. AHMADI-PIDANI, « Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings », *Ceramics International*, vol. 38, no. 8, p. 6705–6712, 2012.

- [471] M. POURBAFRANI, R. SHOJA RAZAVI, S. R. BAKHSHI, M. R. LOGHMAN et H. JAMALI, « Effect of microstructure and phase of nanostructured YSZ thermal barrier coatings on its thermal shock behaviour », *Surface Engineering*, vol. 31, no. 1, p. 64–73, 2015.
- [472] R. N. PATIL et E. C. SUBBARAO, « Axial thermal expansion of ZrO₂ and HfO₂ in the range room temperature to 1400 Celsius degree », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 6, p. 281–288, 1969.
- [473] J. CHEVALIER, L. GREMILLARD, A. V. VIRKAR et D. R. CLARKE, « The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia : Lessons learned and future trends », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 9, p. 1901–1920, 2009.
- [474] H. G. SCOTT, « Phase relationships in the zirconia-yttria system », *Journal of Materials Science*, vol. 10, p. 1527–1535, 1975.
- [475] H.-c. KIM, I.-j. SHON, I.-k. JEONG, I.-y. KO et Z. A. MUNIR, « Sintering of ultra-fine tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, p. 9409–9414, 2007.
- [476] J. D. OSORIO, A. LOPERA-VALLE, A. TORO et J. P. HERNÁNDEZ-ORTIZ, « Phase transformations in air plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings », *DYNA*, vol. 81, no. 185, p. 13–18, 2014.
- [477] T. GÖTSCH, W. WALLISCH, M. STÖGER-POLLACH, B. KLÖTZER et S. PENNER, « From zirconia to yttria : Sampling the YSZ phase diagram using sputter-deposited thin films », *AIP Advances*, vol. 6, no. 2, p. 1–20, 2016.
- [478] A. E. HUGHES et S. P. BADWAL, « Impurity and yttrium segregation in yttria-tetragonal zirconia », *Solid State Ionics*, vol. 46, no. 3-4, p. 265–274, 1991.
- [479] M. DE RIDDER, R. G. VAN WELZENIS, A. W. VAN DER GON, H. H. BRONGERSMA, S. WULFF, W. F. CHU et W. WEPPNER, « Subsurface segregation of yttria in yttria stabilized zirconia », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 6, p. 3056–3064, 2002.
- [480] S. LINDEROTH, N. BONANOS, K. V. JENSEN et J. B. BILDE-SØRENSEN, « Effect of NiO-to-Ni Transformation on Conductivity and Structure of Yttria-Stabilized ZrO₂ », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 11, p. 2652–2656, 2001.
- [481] C. ARGIRUSIS, M. A. TAYLOR, M. KILO, G. BORCHARDT, F. JOMARD, B. LESAGE et O. KAÏTASOV, « SIMS study of transition metal transport in single crystalline yttria stabilised zirconia », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, no. 13, p. 3650–3653, 2004.
- [482] B. BUTZ, A. LEFARTH, H. STÖRMER, A. UTZ, E. IVERS-TIFFÉE et D. GERTHSEN, « Accelerated degradation of 8.5 mol% Y₂O₃-doped zirconia by dissolved Ni », *Solid State Ionics*, vol. 214, p. 37–44, 2012.
- [483] N. M. VLASOV et I. I. FEDIK, « Hydrogen Embrittlement of Zirconium Alloys », *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 45, no. 1, p. 328–331, 2003.
- [484] T. IWASAKI, H. J. PARK, M. KONUMA, D. S. LEE, J. H. SMET et U. STARKE, « Long-range ordered single-crystal graphene on high-quality heteroepitaxial Ni thin films grown on MgO(111) », *Nano Letters*, vol. 11, no. 1, p. 79–84, 2011.
- [485] J. M. WOFFORD, M. H. OLIVEIRA, T. SCHUMANN, B. JENICHEN, M. RAMSTEINER, U. JAHN, S. FÖLSCH, J. M. LOPES et H. RIECHERT, « Molecular beam epitaxy of graphene on ultra-smooth nickel : Growth mode and substrate interactions », *New Journal of Physics*, vol. 16, 2014.
- [486] N. MIRONOVA-ULMANE, A. KUZMIN, I. SILDOS et M. PÄRS, « Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide », *Central European Journal of Physics*, vol. 9, no. 4, p. 1096–1099, 2011.
- [487] L. DE LOS SANTOS VALLADARES, A. IONESCU, S. HOLMES, C. H. BARNES, A. BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ, O. AVALOS QUISPE, J. C. GONZÁLEZ, S. MILANA, M. BARBONE, A. C. FERRARI, H. RAMOS et Y. MAJIMA, « Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air », *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 32, no. 5, p. 1–8, 2014.
- [488] N. MIRONOVA-ULMANE, A. KUZMIN, I. SILDOS, L. PUUST et J. GRABIS, « Magnon and Phonon Excitations in Nanosized NiO », *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, vol. 56, no. 2, p. 61–72, 2019.

- [489] G. J. CARPENTER et Z. S. WRONSKI, « De-protonation of Nickel Hydroxide by 200 kV Electron Irradiation », *Microscopy Today*, vol. 29, no. 6, p. 26–29, 2021.
- [490] H.-J. FREUND et D. W. GOODMAN, « Ultrathin Oxide Films », in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, p. 1309–1338, 2008.
- [491] Y. NARUO, S. UECHI, M. SAWADA, A. FUNATSU, F. SHIMOJO, S. IDA et M. HARA, « Ferromagnetic metal conversion directly from two-dimensional nickel hydroxide », *Nanotechnology*, vol. 31, no. 43, p. 1–14, 2020.
- [492] E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, « The Kinetics of Oxidation of High Purity Nickel The Kinetics of Oxidation of High Purity Nickel », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 101, no. 3, p. 128–140, 1954.
- [493] M. J. GRAHAM et M. COHEN, « On the Mechanism of Low-Temperature Oxidation (23–450 Celsius degree) of Polycrystalline Nickel », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, no. 7, p. 879, 1972.
- [494] P. MOHANTY, C. RATH, P. MALLICK, R. BISWAL et N. C. MISHRA, « UV-visible studies of nickel oxide thin film grown by thermal oxidation of nickel », *Physica B : Condensed Matter*, vol. 405, no. 12, p. 2711–2714, 2010.
- [495] R. J. O. MOSSANEK, G. DOMINGUEZ-CANIZARES, A. GUTIÉRREZ, M. ABBATE, D. DIAZ-FERNAANDEZ et L. SORIANO, « Effects of Ni vacancies and crystallite size on the O 1s and Ni 2p x-ray absorption spectra of nanocrystalline NiO », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, p. 1–8, 2013.
- [496] A. GUTIÉRREZ, G. DOMÍNGUEZ-CAÑIZARES, S. KRAUSE et D. DÍAZ-FERNÁNDEZ, « Thermal induced depletion of cationic vacancies in NiO thin films evidenced by x-ray absorption spectroscopy at the O 1s threshold », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38, no. 3, p. 1–7, 2020.
- [497] M. R. PINNELL, H. G. TOMPKINS et D. E. HEATH, « Oxidation of Nickel and Nickel-Gold Alloys in Air at 50–150 Celsius degree », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 7, p. 1274–1281, 1979.
- [498] J. JIANG, X. WANG, Q. ZHANG, J. LI et X. X. ZHANG, « Thermal oxidation of Ni films for p-type thin-film transistors », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 18, p. 6875–6878, 2013.
- [499] M. J. GRAHAM, G. I. SPROULE, D. CAPLAN et M. COHEN, « The effect of surface preparation on the Oxidation of Nickel », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, no. 7, p. 883–887, 1972.
- [500] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA et H. ORANOWSKA, « Ellipsometric and Electrochemical Studies of Oxide Films Formed in Air at 100–400 Celsius degree », *Corrosion Science*, vol. 16, no. September 1975, p. 355–362, 1976.
- [501] D. SERAFIN, W. J. NOWAK et B. WIERZBA, « The effect of surface preparation on high temperature oxidation of Ni, Cu and Ni-Cu alloy », *Applied Surface Science*, vol. 476, p. 442–451, 2019.
- [502] E. S. LAMBERS, C. N. DYKSTAL, J. M. SEO, J. E. ROWE et P. H. HOLLOWAY, « Room-temperature oxidation of Ni(110) at low and atmospheric oxygen pressures », *Oxidation of Metals*, vol. 45, no. 3–4, p. 301–321, 1996.
- [503] R. HAUGSRUD, « On the high-temperature oxidation of nickel », *Corrosion Science*, vol. 45, no. 1, p. 211–235, 2003.
- [504] Y. UNUTULMAZSOY, R. MERKLE, D. FISCHER, J. MANNHART et J. MAIER, « The oxidation kinetics of thin nickel films between 250 and 500 Celsius degree », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 13, p. 9045–9052, 2017.
- [505] B. KLOSS, M. WENDEROTH, U. GLATZEL et R. VÖLKL, « Fast internal oxidation of Ni-Zr-Y alloys at low oxygen pressure », *Oxidation of Metals*, vol. 61, no. 3–4, p. 239–251, 2004.
- [506] Q. JEANGROS, A. FAES, J. B. WAGNER, T. W. HANSEN, U. ASCHAUER, J. VAN HERLE, A. HESSLER-WYSER et R. E. DUNIN-BORKOWSKI, « In situ redox cycle of a nickel-YSZ fuel cell anode in an environmental transmission electron microscope », *Acta Materialia*, vol. 58, no. 14, p. 4578–4589, 2010.
- [507] S. B. SIMONSEN, K. AGERSTED, K. V. HANSEN, T. JACOBSEN, J. B. WAGNER, T. W. HANSEN et L. T. KUHN, « Environmental TEM study of the dynamic nanoscaled morphology of NiO/YSZ during reduction », *Applied Catalysis A : General*, vol. 489, p. 147–154, 2015.
- [508] I. VOLOSHCHUK et T. ZAKROCZYMSKI, « Hydrogen entry and absorption in ZrO₂ coated iron studied by electrochemical permeation and desorption techniques », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, p. 1826–1835, 2012.

- [509] J. A. RODRIGUEZ, J. C. HANSON, A. I. FRENKEL, J. Y. KIM et M. PÉREZ, « Experimental and theoretical studies on the reaction of H₂ with NiO : Role of O vacancies and mechanism for oxide reduction », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 2, p. 346–354, 2002.
- [510] V. R. CHOUDHARY, B. S. UPHADE, S. G. PATASKAR et A. KESHAVARAJA, « Low-temperature complete combustion of methane over Mn-, Co-, and Fe-stabilized ZrO₂ », *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, vol. 35, no. 20, p. 2393–2395, 1996.
- [511] C. R. FOSCHINI, D. P. SOUZA, P. I. PAULIN FILHO et J. A. VARELA, « AC impedance study of Ni, Fe, Cu, Mn doped ceria stabilized zirconia ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 9, p. 1143–1150, 2001.
- [512] M. K. DONGARE, V. RAMASWAMY, C. S. GOPINATH, A. V. RAMASWAMY, S. SCHEURELL, M. BRUECKNER et E. KEMNITZ, « Oxidation activity and 18O-isotope exchange behavior of Cu-stabilized cubic zirconia », *Journal of Catalysis*, vol. 199, no. 2, p. 209–216, 2001.
- [513] M. K. DONGARE, A. M. DONGARE, V. B. TARE et E. KEMNITZ, « Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as an anode material for SOFC », *Solid State Ionics*, vol. 152-153, p. 455–462, 2002.
- [514] M. BHAGWAT, A. V. RAMASWAMY, A. K. TYAGI et V. RAMASWAMY, « Rietveld refinement study of nanocrystalline copper doped zirconia », *Materials Research Bulletin*, vol. 38, no. 13, p. 1713–1724, 2003.
- [515] J. VAN HERLE et R. VASQUEZ, « Conductivity of Mn and Ni-doped stabilized zirconia electrolyte », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, p. 1177–1180, 2004.
- [516] J. C. RUIZ-MORALES, J. CANALES-VAZQUEZ, D. MARRERO-LOPEZ, J. PENNA-MARTINEZ, A. TARANCO, J. T. S. IRVINE et P. NUNEZ, « Is YSZ stable in the presence of Cu? », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, p. 5072–5077, 2008.
- [517] A. KUZJUKEVICS et S. LINDEROTH, « Interaction of NiO with yttria-stabilized zirconia », *Solid State Ionics*, vol. 93, no. 3-4, p. 255–261, 1997.
- [518] K. VELS JENSEN, R. WALLENBERG, I. CHORKENDORFF et M. MOGENSEN, « Effect of impurities on structural and electrochemical properties of the Ni-YSZ interface », *Solid State Ionics*, vol. 160, no. 1-2, p. 27–37, 2003.
- [519] X. ZHU, C. GUAN, Z. LÜ et W. SU, « Effects of Initial Reduction Temperature on the Microstructures and Performances of Ni/YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 10, p. F1170–F1174, 2013.
- [520] Z. JIAO et N. SHIKAZONO, « Quantitative Study on the Correlation between Solid Oxide Fuel Cell Ni-YSZ Composite Anode Performance and Reduction Temperature Based on Three-Dimensional Reconstruction », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 6, p. F571–F578, 2015.
- [521] M. L. ODLYZKO et K. A. MKHOYAN, « Identifying hexagonal boron nitride monolayers by transmission electron microscopy », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 18, no. 3, p. 558–567, 2012.
- [522] J. M. MARTIN, T. L. MOGNE, C. CHASSAGNETTE et M. N. GARDOS, « Friction of hexagonal boron nitride in various environments », *Tribology Transactions*, vol. 35, no. 3, p. 462–472, 1992.
- [523] Z. SHI, X. WANG, Q. LI, P. YANG, G. LU, R. JIANG, H. WANG, C. ZHANG, C. CONG, Z. LIU, T. WU, H. WANG, Q. YU et X. XIE, « Vapor–liquid–solid growth of large-area multilayer hexagonal boron nitride on dielectric substrates », *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, 2020.
- [524] A. BANSAL, M. HILSE, B. HUET, K. WANG, A. KOZHAKHMETOV, J. H. KIM, S. BACHU, N. ALEM, R. COLLAZO, J. A. ROBINSON, R. ENGEL-HERBERT et J. M. REDWING, « Substrate Modification during Chemical Vapor Deposition of hBN on Sapphire », *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021.
- [525] J. H. PARK, S. H. CHOI, J. ZHAO, S. SONG, W. YANG, S. M. KIM, K. K. KIM et Y. H. LEE, « Thickness-controlled multilayer hexagonal boron nitride film prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Current Applied Physics*, vol. 16, no. 9, p. 1229–1235, 2016.
- [526] J. LEE, A. V. RAVICHANDRAN, J. MOHAN, L. CHENG, A. T. LUCERO, H. ZHU, Z. CHE, M. CATALANO, M. J. KIM, R. M. WALLACE, A. VENUGOPAL, W. CHOI, L. COLOMBO et J. KIM, « Atomic Layer Deposition of Layered Boron Nitride for Large-Area 2D Electronics », *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020.

- [527] Y. HE, Y. LI, M. ISARRARAZ, P. PENA, J. TRAN, L. XU, H. TIAN, T. YANG, P. WEI, C. S. OZKAN, M. OZKAN et J. LIU, « Robust Nanocapacitors Based on Wafer-Scale Single-Crystal Hexagonal Boron Nitride Monolayer Films », *ACS Applied Nano Materials*, 2021.
- [528] N. MENDELSON, L. MORALES-INOSTROZA, C. LI, R. RITIKA, M. A. P. NGUYEN, J. LOYOLA-ECHEVERRIA, S. KIM, S. GÖTZINGER, M. TOTH et I. AHARONOVICH, « Grain Dependent Growth of Bright Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride », *Advanced Optical Materials*, vol. 9, no. 1, p. 1–8, 2021.
- [529] D. Y. KIM, N. HAN, H. JEONG, J. KIM, S. HWANG et J. K. KIM, « Role of hydrogen carrier gas on the growth of few layer hexagonal boron nitrides by metal-organic chemical vapor deposition », *AIP Advances*, vol. 7, no. 4, p. 3–10, 2017.
- [530] S. BEHURA, P. NGUYEN, S. CHE, R. DEBBARMA et V. BERRY, « Large-area, transfer-free, oxide-assisted synthesis of hexagonal boron nitride films and their heterostructures with MoS₂ and WS₂ », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 40, p. 13060–13065, 2015.
- [531] B. TAN, H. YANG, Y. HU, F. GAO, L. WANG, M. DAI, S. ZHANG, H. SHANG, H. CHEN et P. HU, « Synthesis of High-Quality Multilayer Hexagonal Boron Nitride Films on Au Foils for Ultrahigh Rejection Ratio Solar-Blind Photodetection », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 25, p. 28351–28359, 2020.
- [532] J. GIGLIOTTI, X. LI, S. SUNDARAM, D. DENIZ, V. PRUDKOVSKIY, J. P. TURMAUD, Y. HU, Y. HU, F. FOSSARD, J. S. MÉROT, A. LOISEAU, G. PATRIARCHE, B. YOON, A. OUGAZZADEN, C. BERGER et W. A. de HEER, « Highly ordered boron nitride/epigraphene epitaxial films on silicon carbide by lateral epitaxial deposition », *ACS Nano*, vol. 14, no. 10, p. 12962–12971, 2020.
- [533] P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCCIONI, I. DABO, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI, S. FABRIS, G. FRATESI, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, C. GOUGOUSSIS, A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R. MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, G. SCLAUZERO, A. P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, P. UMARI et R. M. WENTZCOVITCH, « QUANTUM ESPRESSO : A modular and open-source software project for quantum simulations of materials », *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, 2009.
- [534] QUANTUM ESPRESSO FOUNDATION, « <https://www.quantum-espresso.org/> », 2022.
- [535] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF, « Generalized gradient approximation made simple », *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865–3868, 1996.
- [536] S. GRIMME, « Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction », *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, p. 1787–1799, 2006.
- [537] J. HADID, I. COLAMBO, C. BOYVAL, N. NUNS, P. DUDIN, J. AVILA, X. WALLART et D. VIGNAUD, « Molecular beam epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ni foils », *2D Materials*, vol. 27, no. 8, p. 1–31, 2021.
- [538] W. WEI, G. ZHANG, J. PAN, Y. CUI et Q. FU, « In Situ Monitoring of Growth of Vertically Stacked h-BN/Graphene Heterostructures on Ni Substrates and Their Interface Interaction », *Surfaces*, vol. 3, no. 3, p. 328–336, 2020.
- [539] A. DAHAL et M. BATZILL, « Graphene-nickel interfaces : A review », *Nanoscale*, vol. 6, no. 5, p. 2548–2562, 2014.
- [540] R. G. GREENLER, « Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 44, no. 1, p. 310–315, 1966.
- [541] GRAPHENEA, « User Instructions Graphenea Monolayer Graphene film “ Easy Transfer ” ». 2020.
- [542] N. BASU, A. DUTTA, R. SINGH, M. BAYAZEED, A. S. PARMAR, T. SOM et J. LAHIRI, « Substrate roughness and crystal orientation-controlled growth of ultra-thin BN films deposited on Cu foils », *Applied Physics A*, vol. 128, no. 5, p. 1–10, 2022.
- [543] M. P. ALLAN, S. BERNER, M. CORSO, T. GREBER et J. OSTERWALDER, « Tunable self-assembly of one-dimensional nanostructures with orthogonal directions », *Nanoscale Research Letters*, vol. 2, p. 94–99, feb 2007.

- [544] F. LIU, J. YU et X. BAI, « Crystallinity improvement of hexagonal boron nitride films by molybdenum catalysts during microwave plasma chemical vapor deposition and post-annealing », *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 24, p. 10191–10194, 2012.
- [545] J. L. BRITO, J. LAINE et K. C. PRATT, « Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides », *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 2, p. 425–431, 1989.
- [546] F. GODEL, V. ZATKO, C. CARRÉTÉRO, A. SANDER, M. GALBIATI, A. VECCHIOLA, P. BRUS, O. BEZENCENET, B. SERVET, M. B. MARTIN, B. DLUBAK et P. SENEOR, « WS2D Semiconductor down to Monolayers by Pulsed-Laser Deposition for Large-Scale Integration in Electronics and Spintronics Circuits », *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, no. 8, p. 7908–7916, 2020.
- [547] A. HEMMI, H. CUN, S. BREMS, C. HUYGHEBAERT et T. GREBER, « Wafer-scale, epitaxial growth of single layer hexagonal boron nitride on Pt(111) », *J. Phys. Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 1–16, 2021.
- [548] L. BANSZERUS, H. JANSSEN, M. OTTO, A. EPPING, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, B. BESCHOTEN, D. NEUMAIER et C. STAMPFER, « Identifying suitable substrates for high-quality graphene-based heterostructures », *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 1–6, 2017.
- [549] A. QUELLMALZ, X. WANG, S. SAWALLICH, B. UZLU, M. OTTO, S. WAGNER, Z. WANG, M. PRECHTL, O. HARTWIG, S. LUO, G. S. DUESBERG, M. C. LEMME, K. B. GYLFASON, N. ROXHED, G. STEMME et F. NIKLAUS, « Large-area integration of two-dimensional materials and their heterostructures by wafer bonding », *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 1–11, 2021.
- [550] A. A. MAKAROVA, L. FERNANDEZ, D. Y. USACHOV, A. FEDOROV, K. A. BOKAI, D. A. SMIRNOV, C. LAUBSCHAT, D. V. VYALIKH, F. SCHILLER et J. E. ORTEGA, « Oxygen Intercalation and Oxidation of Atomically Thin h-BN Grown on a Curved Ni Crystal », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 1, p. 593–602, 2019.
- [551] A. M. GOOSSENS, V. E. CALADO, A. BARREIRO, K. WATANABE, T. TANIGUCHI et L. M. VANDERSYPEN, « Mechanical cleaning of graphene », *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 7, p. 2–5, 2012.
- [552] M. A. STOLYAROV, G. LIU, S. L. RUMYANTSEV, M. SHUR et A. A. BALANDIN, « Suppression of $1/f$ noise in near-ballistic h-BN-graphene-h-BN heterostructure field-effect transistors », *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 2, p. 1–19, 2015.
- [553] MERK, « AZ nLOF 2000 Series », *Technical Data Sheet*, 2016.
- [554] DOW, « MiDowcroposit S1800 G2 Series Photoresists », *Technical Data Sheet*, no. October, p. 1–6, 2006.
- [555] L. M. MALARD, M. A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Raman spectroscopy in graphene », apr 2009.
- [556] J. E. LEE, G. AHN, J. SHIM, Y. S. LEE et S. RYU, « Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene », *Nature Communications*, vol. 3, no. May, 2012.
- [557] G. AHN, H. R. KIM, T. Y. KO, K. CHOI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, B. H. HONG et S. RYU, « Optical probing of the electronic interaction between graphene and hexagonal boron nitride », *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, p. 1533–1541, 2013.
- [558] N. BENDIAB, J. RENARD, C. SCHWARZ, A. RESERBAT-PLANTEY, L. DJEVAHIRDJIAN, V. BOUCHIAT, J. COIRAUX et L. MARTY, « Unravelling external perturbation effects on the optical phonon response of graphene », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, no. 1, p. 130–145, 2018.
- [559] C. NEUMANN, S. REICHARDT, P. VENEZUELA, M. DRÖGELER, L. BANSZERUS, M. SCHMITZ, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, F. MAURI, B. BESCHOTEN, S. V. ROTKIN et C. STAMPFER, « Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene », *Nature Communications*, vol. 6, no. May, p. 1–7, 2015.
- [560] A. PIRKLE, J. CHAN, A. VENUGOPAL, D. HINOJOS, C. W. MAGNUSON, S. McDONNELL, L. COLOMBO, E. M. VOGEL, R. S. RUOFF et R. M. WALLACE, « The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂ », *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 12, p. 2009–2012, 2011.
- [561] K. KUMAR, Y. S. KIM et E. H. YANG, « The influence of thermal annealing to remove polymeric residue on the electronic doping and morphological characteristics of graphene », *Carbon*, vol. 65, p. 35–45, 2013.

- [562] S. H. SAFEER, T. L. VASCONCELOS, B. S. OLIVEIRA, B. S. ARCHANJO, M. NAZARKOVSKY, C. VILANI, F. L. FREIRE et V. CAROZO, « Etching-Free Transfer and Nanoimaging of CVD-Grown MoS₂ Monolayers », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 38, p. 21011–21017, 2021.
- [563] H. ZHAO, X. XING, G. ZHANG, W. LIU, H. DONG, Z. LU, T. LI, J. ZHANG, Z. CHENG, L. WANG et S. CHEN, « PMMA direct exfoliation for rapid and organic free transfer of centimeter-scale CVD graphene », *2D Materials*, vol. 9, no. 1, 2022.
- [564] Z. LIU, L. SONG, S. ZHAO, J. HUANG, L. MA, J. ZHANG, J. LOU et P. M. AJAYAN, « Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers », *Nano Letters*, vol. 11, no. 5, p. 2032–2037, 2011.
- [565] S. ROTH, F. MATSUI, T. GREBER et J. OSTERWALDER, « Chemical vapor deposition and characterization of aligned and incommensurate graphene/hexagonal boron nitride heterostack on Cu(111) », *Nano Letters*, vol. 13, no. 6, p. 2668–2675, 2013.
- [566] M. WANG, S. K. JANG, W. J. JANG, M. KIM, S. Y. PARK, S. W. KIM, S. J. KAHNG, J. Y. CHOI, R. S. RUOFF, Y. J. SONG et S. LEE, « A platform for large-scale graphene electronics - CVD growth of single-layer graphene on CVD-grown hexagonal boron nitride », *Advanced Materials*, vol. 25, no. 19, p. 2746–2752, 2013.
- [567] Z. LU, Q. YAO, H. YING, T. LI, J. ZHANG et L. WANG, « One-pot synthesis of vertical graphene/h-BN heterostructure utilizing the passivation role of hydrogen », *Results in Physics*, vol. 35, no. March, p. 105404, 2022.
- [568] T. TANAKA, A. ITO, A. TAJIMA, E. ROKUTA et C. OSHIMA, « Heteroepitaxial film of monolayer graphene/monolayer h-BN on Ni(111) », *Surface Review and Letters*, vol. 10, no. 5, p. 721–726, 2003.
- [569] G. LU, G. ZHANG, J. SUN, X. WANG, Z. SHI, D. JIANG, H. WANG, A. LI, T. WU, Q. YU et X. XIE, « Synthesis and stacking sequence characterization of h-BN/graphene heterostructures on Cu–Ni alloy », *Carbon*, vol. 152, p. 521–526, 2019.
- [570] Z. ZUO, Z. XU, R. ZHENG, A. KHANAKI et J.-g. ZHENG, « In-situ epitaxial growth of graphene / h-BN van der Waals heterostructures by molecular beam epitaxy », *Scientific Reports*, vol. 5, no. March, p. 1–6, 2015.
- [571] A. ALZHRANI, A. ALRUQI, B. KARKI, K. ADIKARAM, J. JASINSKI et G. SUMANASEKERA, « Direct Fabrication and Characterization of Vertically Stacked Graphene/h-BN/Graphene Tunnel Junction », *Nano Express*, vol. 2, no. 4, p. 0–23, 2021.

Notations dans le r-BN

La maille simple du nitrure de bore rhomboédrique (r-BN) est une maille rhomboédrique, alors que celle du BN hexagonal (h-BN) est une maille hexagonale. Pour pouvoir comparer facilement leurs propriétés, et simplifier les indexations des figures de diffraction, nous avons choisi d'utiliser pour le r-BN une maille multiple hexagonale. La comparaison entre la maille simple rhomboédrique et la maille multiple hexagonale pour le r-BN est présentée selon plusieurs directions cristallographiques en Figure 1.1.

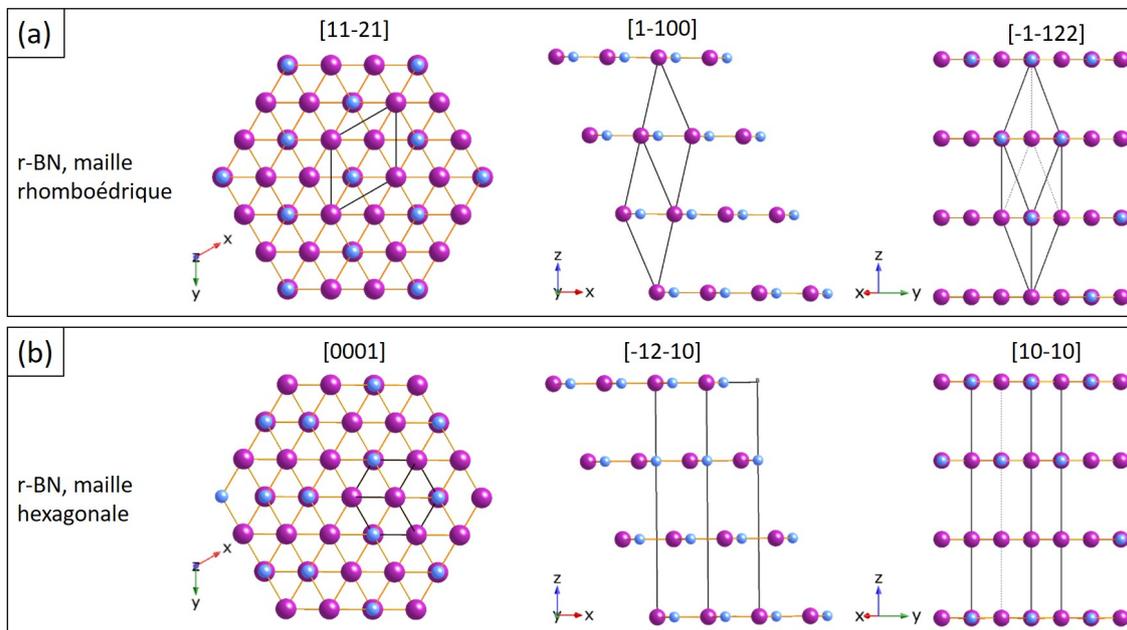


Figure 1.1 – Schéma de l'empilement de r-BN selon différents axes cristallographiques, avec la maille (a) simple rhomboédrique et (b) multiple rhomboédrique indiquée.

Mesure de la conductivité du graphène

Pour mesurer la conductivité du graphène dans des hétérostructures graphène/BN ou BN/graphène/BN, la méthode usuelle est de tracer la courbe conductivité σ en fonction de la tension appliquée V_g , puis de modéliser cette courbe par différents modèles pour en extraire la mobilité des porteurs. Le modèle le plus simple est le modèle de Drude, valable dans la partie où la courbe est linéaire, vers le point de charge nulle ou point de Dirac, c'est à dire le point où la conductivité est minimale [116, 157, 551] :

$$\sigma = ne\mu \quad (2.1)$$

Un autre modèle est dérivé de la théorie de Boltzmann et prend en compte la diffusion à courte distance due aux impuretés et aux défauts [111, 142, 170]. La relation permettant de modéliser la conductivité est alors

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu + \sigma_0} + \rho_s \quad (2.2)$$

avec σ_0 la conductivité au point de dirac et ρ_s une constante liée à la diffusion à courte distance. Dans les deux formules Équation (2.1) et Équation (2.2), e est la charge élémentaire et n la concentration en porteurs de charge, souvent extraite des mesures de Hall ou calculée par

$$n = \frac{C_{ox}}{e} |V_g - V_D| \quad (2.3)$$

avec C_{ox} la capacité surfacique de la grille, et V_D la tension au point de dirac. La capacité surfacique de la grille est spécifique à la géométrie du dispositif et aux matériaux qui le composent. En général, dans le cas de BN déposé sur SiO_2 , on modélise le dispositif par la mise en série de deux condensateurs constitués du BN et du SiO_2 . On a alors

$$\frac{1}{C_{ox}} = \frac{1}{C_{\text{SiO}_2}} + \frac{1}{C_{\text{BN}}} = \frac{t_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_0 \epsilon_r, \text{SiO}_2} + \frac{t_{\text{BN}}}{\epsilon_0 \epsilon_r, \text{BN}} \quad (2.4)$$

avec t_{SiO_2} et t_{BN} l'épaisseur du SiO₂ et du BN, ϵ_0 la permittivité du vide, et ϵ_{r,SiO_2} et $\epsilon_{r,BN}$ les permittivités relatives du SiO₂ et du BN respectivement [117, 181, 551].

Une autre méthode pour calculer la mobilité applicable uniquement pour les FET est de tracer la courbe intensité I_{DS} en fonction de la tension appliquée V_g . On a alors

$$\mu = \frac{L}{W} \frac{1}{C_{ox} V_{DS}} g_m \quad (2.5)$$

où L et W sont la longueur et la largeur du canal FET, C_{ox} la capacité surfacique de la grille, V_{DS} la tension entre le drain et la source, et $g_m = \frac{dI_D}{dV_g}$ la conductance calculée par la pente de la courbe I_{DS} en fonction de V_g [173, 376, 415, 552]

Caractérisation des substrats monocristallins par XPS

Dans le Chapitre II, une analyse XPS des substrats monocristallins de nickel à l'état initial a été réalisée par le laboratoire FILAB, pour obtenir la composition de la surface de l'échantillon. Le spectre XPS, présenté en Figure 3.1a, montre plusieurs pics caractéristiques : le C1s à 253-288 eV, le O1s à 529-532 eV et le Ni 2p_{3/2} à 852-862 eV. Les spectres haute résolution au niveau de ces pics, ainsi que la déconvolution de ces spectres sont présentés en Figure 3.1b, Figure 3.1c et Figure 3.1d. Les résultats de quantification des éléments de surface sont présentés en Tableau 3.1.

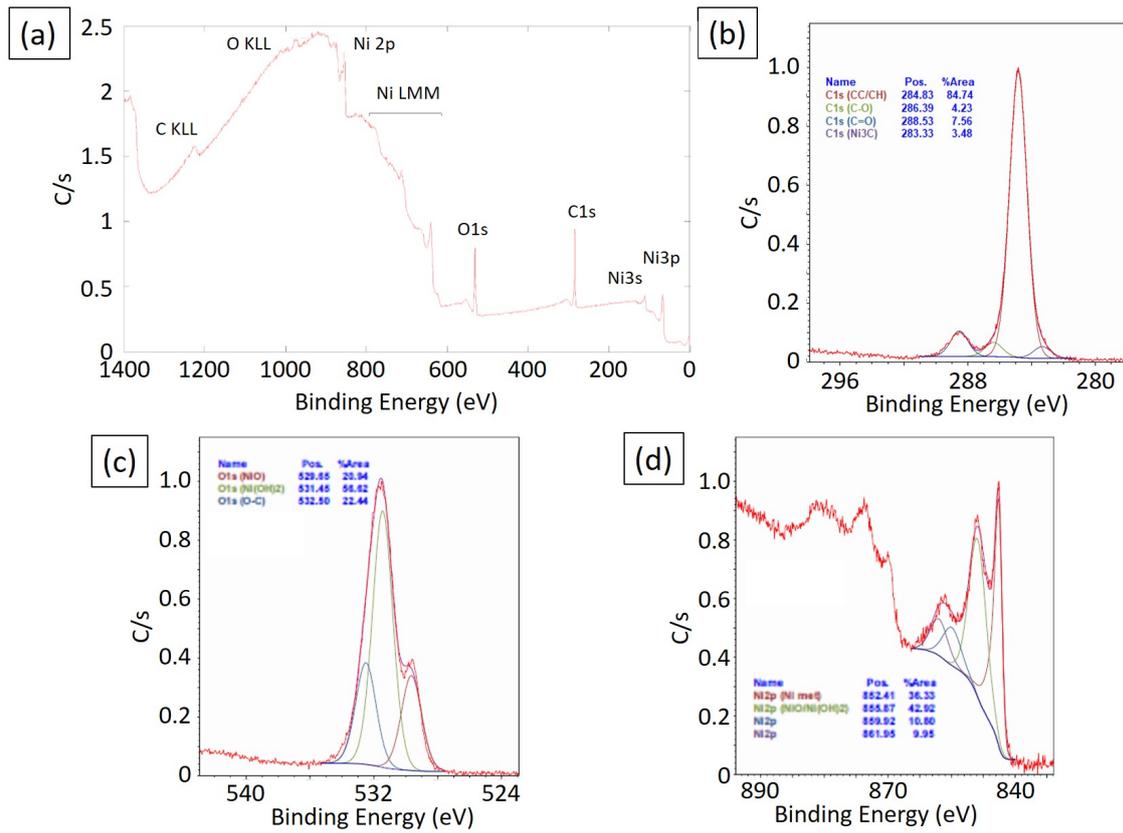


Figure 3.1 – (a) Spectre XPS du substrat de nickel monocristallin à l'état initial. Spectres haute résolution des pics (b) du carbone, (c) de l'oxygène et (d) du nickel.

	Quantification XPS	Quantification normalisée
Ni ₃ C	2.3%	7.5%
NiO	6.3%	20.6%
Ni(OH) ₂	19.0%	62.1%
Ni métal	3.0%	9.8%
Total	30.6%	100.0%

Tableau 3.1 – Composition de la surface de l'échantillon par analyse XPS, avant et après élimination des signaux dus à la pollution atmosphérique

Analyse des contaminations des bords des échantillons monocristallin

Lors de la synthèse sur substrats monocristallins, présentée au Chapitre II, paragraphe II.3.2, des particules sont observées en MEB sur les bords des échantillons. Nous avons réalisé une coupe transverse par FIB pour analyser la composition de ces particules. Une vue large de la surface du nickel est présentée en Figure 4.1a. La surface de nickel est recouverte d'un film continu, dont l'épaisseur varie fortement, ce qui donne l'aspect de particules en vue plane. Les cartographies EDS d'une portion du film sont présentées en Figure 4.1b : il est composé majoritairement de silicium et d'oxygène.

De plus, l'analyse de l'interface YSZ-Si, dont les images STEM sont présentées en Figure 4.1c, d et e montrent, en plus de la présence d'une couche de silice déjà observée au Chapitre II, paragraphe II.3.1.1, une perturbation importante du silicium. On peut donc supposer que ces particules proviennent du silicium sur le côté de l'échantillon, et plus particulièrement de la couche de SiO₂, qui n'est pas stable à nos températures de synthèse [466–468].

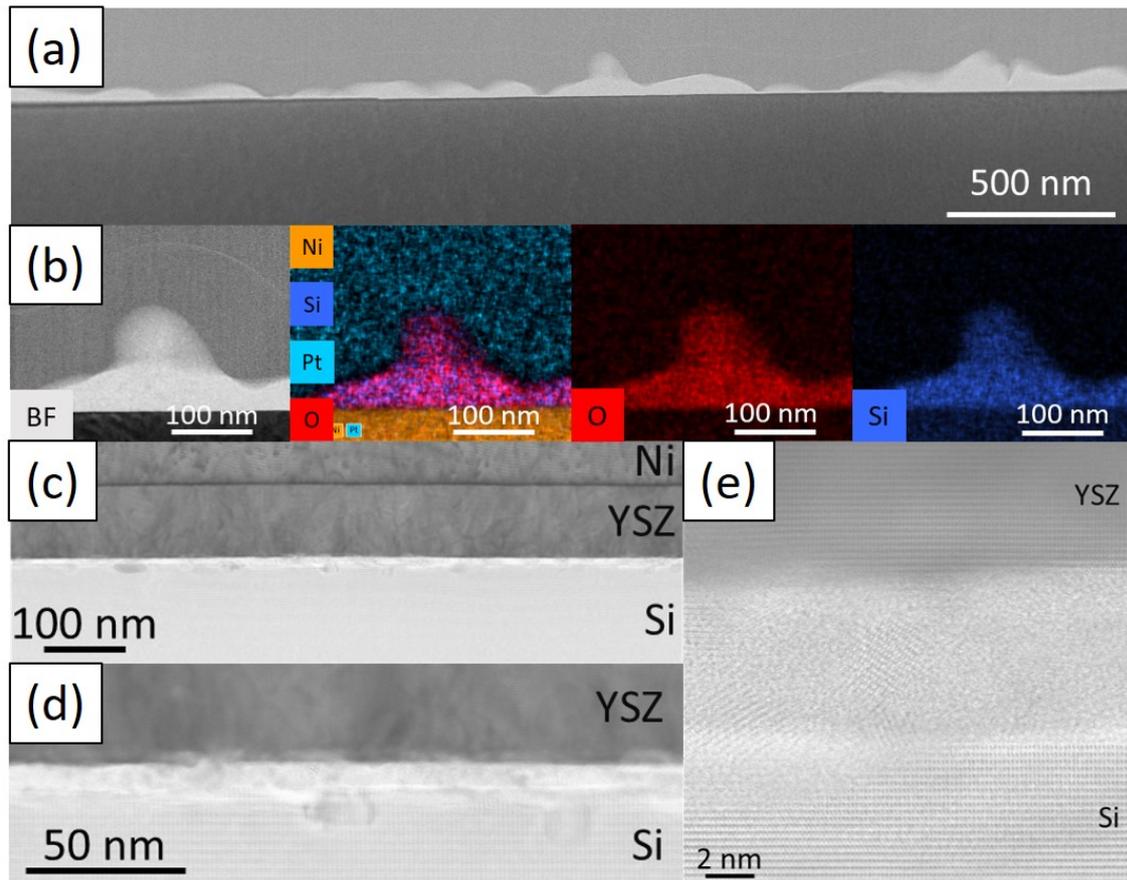


Figure 4.1 – Image STEM de la coupe transverse du bord de l'échantillon synthétisé sur Ni(111)/YSZ/Si (a) Image en champ clair à faible grandissement du film à la surface de nickel. (b) Cartographies EDS du film en surface du nickel (c), (d) et (e) : images en champ clair à différents grandissements de l'interface YSZ/Si

Analyses des particules sur les films de BN

Au Chapitre IV, nous avons repéré des particules sur les films de BN transféré sur grille de MET (Figure 5.1a). L'analyse EDX, présentée en Figure 5.1b, montre que ces particules sont composées de silicium et d'oxygène. Ces particules sont observées avant transfert, et sont donc dues à la synthèse. Elles peuvent provenir du substrat, comme celles analysées en Chapitre 4, du suscepteur ou des quartzeries. Une coupe transverse d'une de ces particules a été réalisée par FIB (Figure 5.1c). Le nickel n'est pas perturbé sous la particule et aucun alliage Ni-Si n'est visible (Figure 5.1d).

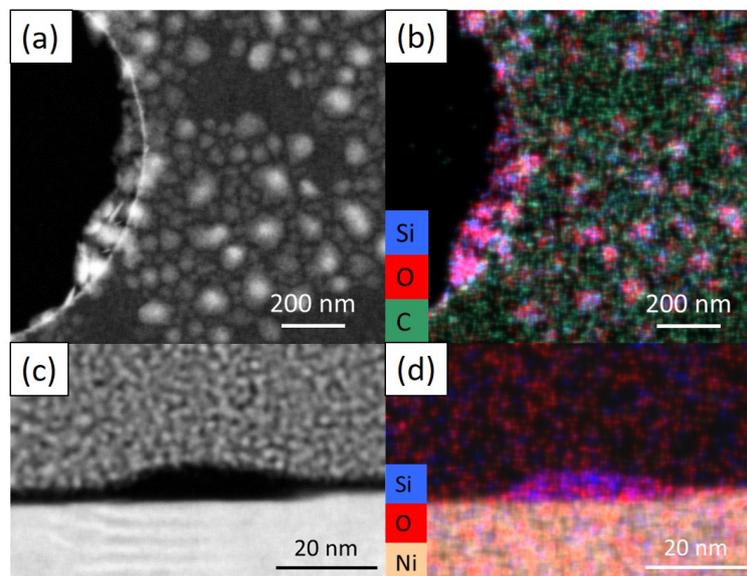


Figure 5.1 – (a) Image en STEM HAADF et (b) cartographie EDX des particules après transfert sur grille de MET. (c) Image en STEM HAADF et (d) cartographie EDX d'une particule vue en coupe.

Fabrications de dispositifs TLM sur BN sur Ni(111)

Nous avons fabriqué des dispositifs TLM (Transfer Length Method) à partir de graphène commercial et de BN synthétisé sur Ni(111), pour mesurer les performances de notre BN pour conserver la mobilité du graphène.

6.1 Méthode de fabrication de dispositifs TLM et croix de Hall

La fabrication de dispositifs dits "all-CVD" graphène/BN est très peu fréquente dans la littérature. Nous détaillons ici les différentes étapes de fabrication de ce type de dispositifs. Des dispositifs TLM et croix de Hall ont été fabriqués sur les films de BN synthétisés, avant ou après transfert, afin de mesurer leurs performances en tant que substrat pour le graphène. Le protocole de fabrication de ces dispositifs a été développé par V. Malesys (ONERA DPHY/CMT) et J. Maistret (ONERA DPHY/CMT). Le schéma du processus de fabrication des dispositifs TLM est présenté en Figure 6.1.

Nettoyage des substrats : La première étape, dans le cas de la fabrication de dispositifs sur du BN transféré, est de nettoyer le substrat cible de SiO₂/Si. Il est plongé pendant cinq minutes dans un bain d'acétone avec ultra-sons, puis cinq minutes dans un bain d'isopropanol avec ultra-sons. Il est ensuite rincé à l'eau distillée courante pendant 5 min avant d'être séché à l'azote. Il est enfin nettoyé au plasma cleaner pendant 5 min, dans un plasma à l'air à 45 W, à 0.2 mbar.

Transfert du BN : Dans le cas de la fabrication de dispositifs sur du BN transféré, le BN est transféré par voie liquide, comme décrit au paragraphe 1.2.1. La suite du protocole est la même pour les dispositifs fabriqués sur du BN sur nickel ou sur du BN transféré sur SiO₂/Si.

Fabrication des grands contacts : Cette étape est schématisée en Figure 6.1a. Le substrat est chauffé à 120 °C pendant 10 min pour évaporer les traces d'eau. Il est enrésiné avec

de la résine AZ nLOF 2020, à 3000 tr/min pendant 45 s, pour une épaisseur attendue de 2 μm [553]. La résine est ensuite recuite à 110 °C pendant 60 s. Le substrat est insolé à une longueur d'onde d'environ 365 nm, avec une dose de 66 mJ/cm², avec le masque des motifs de grands contacts. Les motifs sont ensuite développés pendant 60 s avec le développeur AZ 2026 MIF, puis le substrat est rincé à l'eau distillée courante et séché à l'azote. Ensuite, le substrat est métallisé avec un dépôt de chrome (Cr - 17 nm) - or (Au - 200 nm) par évaporation e-beam à température ambiante. Enfin, le lift off des contacts est réalisé en utilisant l'AZ Remover 920 pendant 2 h. L'échantillon est rincé à l'isopropanol et séché à l'azote.

Transfert de graphène : Le graphène utilisé est du graphène "Easy Transfer" (Graphenea). L'échantillon est glissé dans de l'eau micropure pour détacher l'empilement graphène - PMMA du polymère support. Le film est pêché avec le substrat avec les grands contacts. Le tout est recuit progressivement jusqu'à 110 °C, puis à 110 °C pendant 40 min. Après refroidissement, l'échantillon est placé sous vide (10^{-3} mbar) pendant une nuit pour favoriser l'adhérence.

Modelage des motifs en graphène : Cette étape est schématisée en Figure 6.1b. L'échantillon composé du substrat/BN/graphène/PMMA est chauffé à 120 °C pendant 10 min pour évaporer les traces d'eau. La PMMA est conservée pour éviter la dégradation du graphène. L'échantillon est enrésiné à la S1813G2, à 4000 tr/min pendant 45 s, pour une épaisseur attendue de 1.3 μm [554]. La résine est recuite à 115 °C pendant 60 s. Elle est insolée à 150 mJ/cm² avec le masque 'Graphene etching'. Les motifs sont développés avec le MF319, puis rincés à l'EDI courante et séchés à l'azote. Le graphène et la PMMA en dehors des motifs sont gravés au plasma cleaner pendant 15 min, dans un plasma air à 45 W, à 0.2 mbar. La PMMA et la S1813G2 sont retirées dans un bain d'acétone VLSI pendant 2 h, puis les échantillons sont rincés dans de l'isopropanol VLSI et séchés à l'azote.

Fin de la fabrication des contacts : Le schéma de cette étape est présenté en Figure 6.1c. L'échantillon est recuit pendant 10 min à 120 °C pour évaporer les traces d'eau. Il est enrésiné avec la résine AZ nLOF 2020, à 3000 tr/min pendant 45 s pour une épaisseur attendue de 2 μm [553]. La résine est recuite à 110 °C pendant 60 s. Elle est insolée à 365 nm et une dose de 66 mJ/cm² avec le masque de motifs de petits contacts. L'échantillon est métallisé par un dépôt de Cr/Au (17-200 nm) par évaporation e-beam à température ambiante. Enfin, le lift off des contacts est réalisé par l'AZ Remover 920 pendant 4 h. L'échantillon est rincé à l'isopropanol et séché à l'azote. Il est recuit finalement à 120 °C pendant 2h.

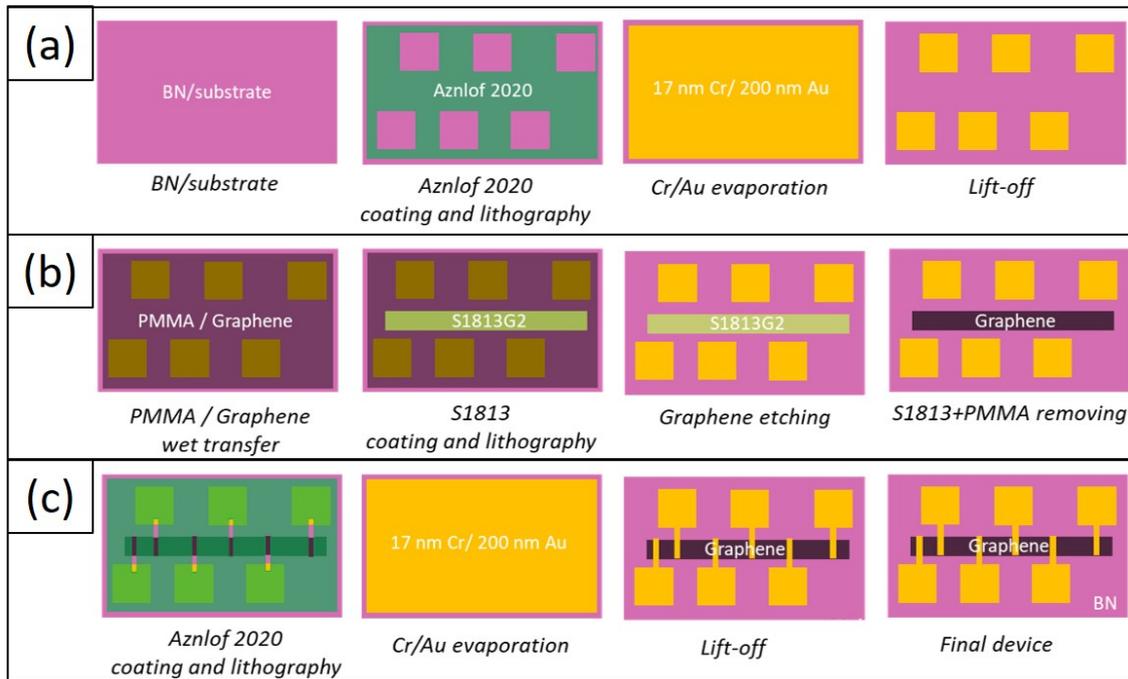


Figure 6.1 – Schéma du processus de fabrication de dispositifs TLM

6.2 Caractérisation des dispositifs fabriqués

Une image au microscope optique des dispositifs fabriqués avec du BN sur Ni(111) est présentée en Figure 6.2a. 216 sections étaient intactes après fabrications sur 245 sections, soit un taux de réussite de 87 %. Le graphène transféré est caractérisé par spectroscopie Raman. Un spectre typique du graphène est présenté en Figure 6.2b. Deux pics typiques du graphène, le G à 1581.6 cm^{-1} et le 2D à 2676.8 cm^{-1} [555]. La position relative de ces deux pics permet de caractériser les contraintes et le dopages dans le graphène [548, 556–558]. La Figure 6.2c montre la position du pic 2D en fonction de la position du pic G pour chaque section de graphène. Le point noir correspond aux positions de référence pour le graphène sans dopage ni contrainte [556]. Un dopage par trou décale les positions des pics G et 2D avec une pente de 0.7 (pointillés), alors que la contrainte les décale avec une pente de 2.2 (ligne solide) [556]. Nos données sont situées près de la valeur intrinsèque, avec une moyenne à $1584.0 \pm 1.9 \text{ cm}^{-1}$ and $2676.8 \pm 2.7 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. La contrainte estimée est de $0.05 \pm 0.07 \%$, et le dopage à $(2.6 \pm 1.9) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus pour du graphène déposé sur du BN exfolié [548], et sur du graphène déposé sur des films de BN [549]. En Figure 6.2d est présenté l’histogramme de distribution de la largeur à mi-hauteur du pic 2D pour 216 sections de graphène sur BN sur Ni(111). La largeur à mi-hauteur moyenne est de $45 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Cette largeur à mi-hauteur est haute, avec une distribution large, ce qui indique des variations de contraintes à l’échelle du nanomètre pour chaque section de graphène [559].

Le dopage et les variations de contraintes locales peuvent être attribués à des impuretés ou des bulles coincées à l’interface entre le graphène et le BN, ou à des résidus de PMMA en surface du graphène [399, 560, 561]. Pour améliorer ces résultats, il faut améliorer la méthode

de transfert à la fois du BN et du graphène, pour améliorer l'adhérence entre le BN transféré et le graphène, et limiter les défauts à l'interface et en surface du graphène. Cela peut être réalisé par la mise en place de la technique de transfert par "wafer bonding", développée par Quellmalz *et al.* pour la réalisation d'hétérostructures "Tout CVD" à l'échelle du wafer [549], la mise en place de transferts semi-sec laissant moins de résidus de polymères [410, 562, 563]. Une autre solution est la fabrication d'hétérostructure directe BN/graphène dans le four CVD, ce qui supprimerait l'étape de transfert. Plusieurs exemples de croissance directe de BN et de graphène sur cuivre [415, 417, 564–567], nickel [24, 278, 388, 538, 568], alliage cuivre-nickel [569], platine [413], cobalt [218, 570] et SiO₂ [571] par CVD et MBE ont été rapportés dans la littérature. Les domaines empilés sont en général limités à la dizaine de micromètres, et, sur nickel, l'épaisseur du BN est limitée à quelques couches. Comme vu au Chapitre C, paragraphe C.3, il est important d'obtenir du BN d'une épaisseur d'au moins 20 nm pour optimiser les performances des dispositifs à base de graphène.

La mobilité du graphène n'a pas pu être mesurée à cause des courants de fuite. Il sera intéressant de tester ces dispositifs sur du BN plus épais. D'autre part, l'impact de la fabrication des dispositifs sur le BN devra être éclairci, pour s'assurer que le process ne dégrade pas le BN.

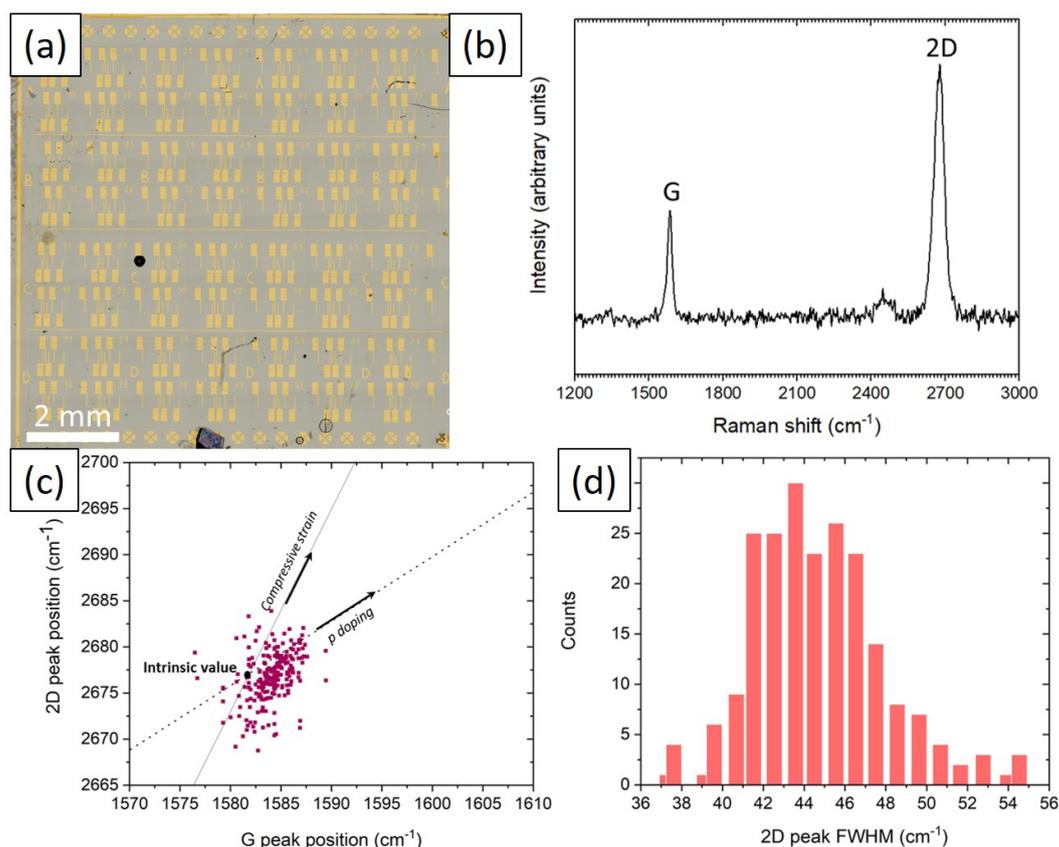


Figure 6.2 – (a) Image MO de dispositifs TLM fabriqué sur un film de BN sur nickel. (b) Spectre typique du graphène dans un dispositif fabriqué sur du BN sur nickel. (c) Évolution de la position du pic Raman G du graphène en fonction de la position du pic 2D.

Synthèse par CVD de films de nitrure de bore aux propriétés optimisées pour dispositifs en optoélectronique

Résumé

Dans la famille des matériaux bidimensionnels (2D), le nitrure de bore a été identifié comme un matériau stratégique. Ce semi-conducteur à grand gap ($> 6\text{eV}$), atomiquement plan, résistant chimiquement et thermiquement, peut jouer plusieurs rôles dans les hétérostructures de matériaux 2D : substrat de graphène pour préserver la mobilité exceptionnelle de ses porteurs de charge ou couche encapsulante pour protéger d'autres matériaux 2D sensibles à leur environnement ou exalter leurs propriétés. Des démonstrateurs de principe ont été réalisés avec des monocristaux de BN. Les dimensions latérales et l'homogénéité en épaisseur du BN sont limitées par la dimension initiale millimétriques des cristaux et leur mise en œuvre par exfoliation mécanique. Cette technique est donc difficilement industrialisable. Il est nécessaire de développer des synthèses de films de BN de dimensions, structure et qualité contrôlées pour permettre une montée en échelle. Dans cette thèse en partenariat avec la PME Annealsys, nous avons choisi de développer la synthèse de films de BN sur nickel par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD). Dans un premier temps, nous avons transposé sur le bâti de l'équipementier Annealsys le procédé de synthèse de BN sur des substrats de nickel polycristallin à partir de borazine déjà maîtrisé par l'équipe. Nous avons confirmé que la morphologie et la qualité du BN dépend de l'orientation cristallographique du nickel sous-jacent et que l'orientation (111) du nickel est la plus favorable pour la synthèse de film continu de BN. Nous avons donc ensuite travaillé avec des substrats monocristallins de Ni(111)/YSZ/Si(111). Nous avons porté une attention particulière à la préparation de ces substrats spécifiques et développé un traitement de stabilisation in-situ dans le bâti de dépôt, compatible avec un procédé industriel. La structure et la qualité des films de BN synthétisés, i.e. épaisseur, rugosité, séquence d'empilement, cristallinité et taille de domaines, ont été caractérisées de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique par un panel de techniques de microscopies et spectroscopies (AFM, MEB, Raman, MET...). Nous avons mis en place une méthodologie de caractérisation statistique à l'échelle centimétrique, indispensable à la vérification de l'homogénéité des films de BN, prérequis pour la fabrication de dispositifs performants. Nous avons fait varier des paramètres de synthèse clés tels que la quantité de gaz précurseur ou l'épaisseur du substrat de nickel et étudié leur impact sur les films de BN. Les résultats sont discutés d'un point de vue mécanisme de croissance.

Mots-clés : Synthèse, CVD, Nitrure de bore, Matériaux 2D, Caractérisation

CVD synthesis of boron nitride films with optimized properties for optoelectronic devices

Summary

In the family of two-dimensional (2D) materials, boron nitride has been identified as a key material. This large GAP semiconductor ($>6\text{ eV}$), atomically flat, chemically and thermally inert, can play several roles in the 2D materials heterostructures : graphene substrate to preserve the exceptional mobility of its charge carriers or encapsulating layer to protect other 2D materials sensitive to their environment or to enhance their properties. Demonstrations of principle have been made with BN single crystals. The lateral dimensions and thickness homogeneity of the BN layers are limited by the initial millimetric size of the crystals, and their processing by mechanical exfoliation. This technique is therefore difficult to industrialize. The development of BN films with controlled size, structure and quality is needed to allow a scale up. In this thesis in partnership with the Annealsys society, we chose to develop the synthesis of BN films on nickel by low pressure chemical vapour deposition (LPCVD). First, we transposed the BN synthesis process on polycrystalline nickel substrates from borazine already mastered by the team to the set-up of the equipment manufacturer Annealsys. We confirmed that the morphology and quality of the BN depend on the crystallographic orientation of the underlying nickel, and that the (111) orientation of the nickel is the most favourable for the synthesis of continuous BN films. We then work with single crystalline Ni(111)/YSZ/Si(111) substrates. We paid particular attention to the preparation of these specific substrates and developed an in-situ stabilisation treatment in the deposition chamber, compatible with an industrial process. The structure and quality of the synthesized BN films, i. e. thickness, roughness, stacking sequence, crystallinity and domain size, were characterized from the atomic scale to the millimetre scale by various of microscopy and spectroscopy techniques (AFM, SEM, Raman, TEM...). We set up a methodology for statistical characterisation at the centimetre scale, which is essential for checking the homogeneity of the BN films, a prerequisite for the manufacture of high-performance devices. We varied the synthesis key parameters, such the amount of precursor or the thickness of the nickel substrate, and studied their impact on the BN films. The results are discussed from a growth mechanism perspective.

Keywords : Synthesis, CVD, Boron nitride, 2D materials, Characterization