

# Thèse

Présentée à l'Université de Lille

Ecole Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur (SPI 072)

Pour obtenir le grade de:

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

**Spécialité:** Electronique, Microélectronique, Nanoélectronique et Micro-ondes

**Par**

**Jawad HADID**

# **Croissance de BN hexagonal par épitaxie par jets moléculaires sur nickel**

Soutenance le 07 Avril 2021 devant la commission d'examens

### Membres du jury :

---

<b>Mme Béragère TOURY</b>	Maîtresse de Conférences, Université Lyon 1	Rapporteur
<b>M. Matthieu Jamet</b>	Chercheur CEA, Grenoble	Rapporteur
<b>Mme Annick Loiseau</b>	Directrice de Recherches CNRS, ONERA	Examinatrice
<b>M. Henri Happy</b>	Professeur, Université de Lille	Président du Jury
<b>M. Xavier Wallart</b>	Directeur de Recherches CNRS, IEMN	Examineur
<b>M. Dominique Vignaud</b>	Chargé de Recherches CNRS, IEMN	Directeur de thèse



~ *Table des matières* ~

Remerciements: .....	iii
Résumé: .....	v
Introduction: .....	1
Chapitre 1: <b>Nitrure de bore hexagonal, état de l'art</b> .....	7
Chapitre 2: <b>Procédures expérimentales</b> .....	52
Chapitre 3: <b>Croissance de h-BN par MBE à partir de borazine</b> .....	84
Chapitre 4: <b>Croissance de BN-2D par MBE à partir de borazine associée à un plasma N<sub>2</sub></b> .....	112
Conclusion:.....	152
Annexe 1: <b>Origine du pic à 188 eV ?</b> .....	155
Annexe 2: <b>Estimation d'épaisseur de BN</b> .....	159
Résumé: .....	163



## *~ Remerciements ~*

Toute ma reconnaissance à ma mère et mon père qui ont lutté pour m'éduquer et qui m'ont appris la patience et l'optimisme, causes principales de l'achèvement de ce travail.

Toute ma reconnaissance à mes deux sœurs. Leurs soutiens, tant moral que scientifique, m'a profondément touché.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury: Mme Bérangère Toury et M. Matthieu Jamet d'avoir accepté être rapporteur, Mme Annick Loiseau, M. Henri Happy et M. Xavier Wallart pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et l'évaluation de ce rapport.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse Dominique Vignaud qui m'a accordé sa confiance dès la réalisation de ce travail. Ses suggestions, sons sens de l'analyse pertinentes ont fortement contribué à la finalisation de ce travail. Je tiens à vous exprimer ma sincère gratitude et confiance. Merci pour votre patience et pour avoir supporté mes PETITES questions très fréquentes qui duraient des HEURES. Votre critique scientifique et vos remarques m'ont toujours aidé à progresser et ne pas baisser les bras, sans oublier le français que vous m'avez appris via vos corrections et critiques linguistiques.

Je voudrais également remercier à nouveau l'ancien responsable du groupe EIPHY, Xavier Wallart, pour ses commentaires fructueux concernant les analyses XPS, mais aussi Ludovic Desplanque, Christophe Coinon, Jean-Louis Codron, Djamilia Hourlier, Alexandre Bucamp et Walter Pessoa, membres du groupe EIPHY.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail, Christophe Boyaval pour ses suggestions et les cartographies d'EBS, Nicolas Nuns pour les mesures de ToF-SIMS, Julien Barjon et Alexandre Plaud pour les mesures de cathodoluminescence, Dominique Deresmes pour les mesures de c-AFM, Ingrid Stenger pour les mesures de Raman basses fréquences et Myriam Moreau pour les mesures Raman UV. Je n'oublie pas aussi Ivy Colombo, Pavel Dudin et Jose Avila pour leur participation et leurs conseils concernant les mesures de photoémission au synchrotron Soleil.

Je remercie aussi chaleureusement tous mes amis, mes proches et collègues de laboratoire sans oublier les différents étudiants de première année de licence de physique que j'ai encadrés et qui m'ont aidé à apprendre et me rappeler certaines notions.

Enfin, je tiens à remercier une seconde fois ma famille et surtout mes parents, Mme Nabila Faraj et M. Zafer Hadid cause de ma présence en cette vie, pour tous leurs innombrables, contributions et sacrifices uniques depuis mon enfance. Maman et papa, je vous dédie ce travail !

## Résumé:

L'exploitation des propriétés électriques du graphène dans des dispositifs reste un défi. Du fait de sa nature bidimensionnelle, ses propriétés sont fortement influencées par l'environnement (substrat ...). Récemment, de nombreuses études ont montré que le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est un substrat approprié pour préserver les propriétés électriques du graphène. Malgré les progrès dans les techniques de synthèse, les recherches actuelles sont toujours confrontées à un défi majeur: la croissance de BN à grande échelle avec un contrôle de l'épaisseur. Nous explorons dans ce manuscrit la croissance de h-BN par épitaxie par jets moléculaires, technique devant permettre un bon contrôle d'épaisseur des couches dans des conditions d'ultravide. En raison de sa faible différence de paramètre de maille avec le h-BN, du nickel poly- et monocristallin ont été utilisés comme substrats. Utilisant différentes combinaisons de précurseurs, borazine et borazine associée à un plasma azote, nous avons optimisé les conditions de croissance. Nous confirmons grâce à des mesures de photoémission qu'un fort couplage électronique existe à l'interface entre h-BN et Ni. Nous mettons en évidence l'effet catalytique du Ni permettant une croissance de h-BN d'épaisseur constante sur de larges dimensions. D'autre part, en associant la borazine à l'azote actif, nous montrons qu'un excès d'élément V permet de s'affranchir de l'effet catalytique du substrat de Ni et d'obtenir du BN-2D de très bonne qualité cristalline. De plus, nous soulignons la dépendance de la qualité du BN-2D à l'orientation cristalline du substrat.

## Abstract:

Exploiting the electrical properties of graphene in devices remains a challenge. Due to its two-dimensional nature, its properties are influenced by the environment (substrate...). Recently, many studies have shown that hexagonal boron nitride (h-BN) is a suitable substrate for preserving the electrical properties of graphene. Despite advances in synthesis techniques, current research is still facing a major challenge: the growth of h-BN on a large scale with the control of the monolayers. In this manuscript, we explore the growth of h-BN by molecular beam epitaxy, a technique expected to provide good layer thickness control under ultra-high vacuum conditions. Due to its slight lattice parameter difference with h-BN, poly- and monocrystalline nickel were used as substrates. Using different precursors set, borazine and borazine associated to activated nitrogen, we optimized the growth conditions. We confirm through photoemission measurements that a strong electronic coupling exists at the interface between h-BN and Ni. We highlight the catalytic effect of Ni allowing the growth of h-BN of constant thickness over large dimensions. On the other hand, by associating borazine to activated nitrogen, we demonstrate that an excess of element V makes it possible to overcome the catalytic effect of the Ni substrate and to obtain 2D-BN with very good crystalline quality. Furthermore, we emphasize the dependence of the 2D-BN quality on the crystal orientation of the substrate.



# Introduction

Parmi les matériaux bi-dimensionnels potentiellement utilisables en électronique, le graphène occupe une position remarquable avec une mobilité électronique exceptionnelle pouvant excéder  $10^6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Cependant, l'exploitation de ces propriétés dans des dispositifs reste un défi. En effet, du fait de son épaisseur réduite à un plan, les propriétés du graphène dépendent fortement des matériaux avec lesquels il est en contact. C'est ainsi que des défauts dans le substrat peuvent affecter négativement les propriétés du graphène.

Récemment, de nombreuses études ont montré que le nitrure de bore hexagonal (*h-BN*) est un substrat approprié pour préserver les propriétés électriques du graphène. Avec une surface lisse, une stabilité à haute température, un faible désaccord de paramètre de maille avec le graphène, le h-BN s'est avéré être une couche d'isolation idéale pour le graphène. L'encapsulation du graphène entre des couches de h-BN serait un moyen pour passiver le graphène et profiter de ses propriétés électroniques exceptionnelles. Cependant, il est difficile de synthétiser du h-BN de grandes dimensions tout en conservant sa cristallinité. En particulier, l'obtention de h-BN de haute qualité nécessite l'élimination des défauts structuraux qui peuvent jouer le rôle de pièges de charge, et donc conduire à la dégradation des performances du graphène.

Diverses méthodes telles que l'exfoliation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD *Chemical Vapor Deposition*) et l'épitaxie par jets moléculaires (MBE *Molecular Beam Epitaxy*) ont été utilisées pour préparer des échantillons de h-BN. C'est ainsi que la croissance du h-BN dépend de la technique, mais aussi du substrat sur lequel se fait la croissance et des précurseurs employés. L'exfoliation mécanique est un processus efficace pour produire du h-BN à un coût relativement bas mais de dimensions réduites et sans perspectives d'amélioration. Parmi les techniques de croissance permettant a priori la croissance de matériaux de grandes dimensions, la CVD présente des avantages en termes de croissance à grande échelle et de coût. Concernant la MBE, peu de travaux ont étudié la croissance de h-BN. Cette technique est censée permettre un bon contrôle d'épaisseur des couches de quelques plans atomiques dans des conditions de pureté bien maîtrisées (pression de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr) et pourrait être mieux adaptée que la CVD pour la croissance de matériaux bi-dimensionnels. Bien que les études mentionnées dans la littérature présentent des progrès

dans la croissance du h-BN, les recherches actuelles sont toujours confrontées à deux défis majeurs: (1) croissance de BN à grande échelle avec un nombre de monocouches contrôlées notamment à faible épaisseur, et (2) réalisation à plus long terme d'hétérostructures impliquant graphène et h-BN.

Le but de cette thèse est d'explorer la croissance du h-BN par MBE. Nous avons utilisé un bâti MBE comprenant trois sources séparées, à savoir: du bore, de l'azote activé par une source RF et de la borazine ( $B_3N_3H_6$ ), molécule cyclique fournissant du bore et d'azote avec un ratio égal à 1, identique à celui du h-BN. Un autre avantage de ce bâti est qu'il est aussi conçu pour faire croître du graphène, le but étant la réalisation à moyen terme d'hétérostructures graphène/h-BN sans exposition à l'air. Nous avons choisi le nickel comme substrat en raison de sa légère différence de paramètre de maille avec le h-BN. Nos premiers essais de croissance ont débuté en utilisant comme source: le bore associé à la cellule plasma azote. Cependant des problèmes techniques directement liés à la structure de la cellule haute-température de bore n'ont pas permis d'utiliser la combinaison bore + plasma. Nous avons donc été contraints de débiter nos essais de croissance en utilisant la borazine comme unique précurseur. En utilisant cette molécule gazeuse dans un environnement de très basse pression, nous pouvons indifféremment décrire cette technique comme étant de la MBE à source gaz ou de la CVD sous ultra-vide. Nous avons choisi d'employer le terme MBE dans toute cette thèse, afin d'insister sur la gamme de pression de croissance située dans l'ultra-vide.

Ce mémoire de thèse est composé de quatre chapitres comme suit:

### ***Le chapitre 1:***

Ce chapitre est une étude bibliographique présentant les principales propriétés du h-BN ainsi que les différentes techniques de fabrication utilisées.

### ***Le chapitre 2:***

Cette partie décrit les détails expérimentaux de notre technique de croissance et des méthodes d'analyse utilisées. Le bâti d'épitaxie ainsi que la technique de spectroscopie de photoémission d'électrons (XPS) sont plus particulièrement détaillés du fait qu'ils ont constitué une part essentielle de mon travail de thèse.

### ***Le chapitre 3:***

Ce chapitre constitue notre première étude de croissance du BN par MBE sur des substrats de Ni polycristallins en utilisant la borazine comme seul précurseur. Ceci nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de croissance du h-BN sur Ni et de confirmer qu'un fort couplage électronique existe à l'interface entre h-BN et Ni. Nous soulignons dans ce chapitre l'importance de la détection des  $\pi$  plasmons dans les spectres de photoémission pour confirmer la nature bidimensionnelle du BN.

### ***Le chapitre 4:***

Contrairement au chapitre 3 où le seul précurseur était la borazine, nous décrivons dans ce chapitre l'effet d'un excès d'élément V (N) sur la croissance du BN. Les précurseurs utilisés ont été la borazine associée à de l'azote actif généré par la source plasma RF. Du BN de nature bidimensionnelle (détection de  $\pi$  plasmons) de très bonne qualité a été obtenu après optimisation de la croissance. La dépendance des caractéristiques du BN-2D en fonction de l'orientation cristalline du Ni a été aussi étudiée. Nos résultats indiquent que la densité de points de nucléation et la forme des domaines dépendent fortement de la façon dont le substrat de Ni est préparé. La nature rhomboédrique de l'empilement dans les multicouches, suggérée par des mesures de cathodoluminescence et Raman, nous a incités à préférer le terme général BN-2D à l'appellation h-BN pour décrire le matériau obtenu. En attendant d'avoir confirmation de la nature exacte de l'empilement dans notre BN, ce terme permet d'insister sur la nature 2D du matériau sans rien dire de sa structure exacte.



*Chapitre 1 – Nitrure de bore hexagonal, état de  
l'art*

# Table des matières

<b>Chapitre 1: Nitrure de bore hexagonal, état de l'art.....</b>	<b>7</b>
1.1 Différents structures de nitrure de bore (BN) .....	7
1.1.2 Formes allotropiques du h-BN .....	9
1.1.3 Structure du h-BN 2D .....	9
1.2 Propriétés du h-BN .....	11
1.2.1 Propriétés mécaniques.....	12
1.2.2 Propriétés thermiques.....	13
1.2.3 Propriétés optiques .....	14
1.2.4 Propriétés électroniques d'interface .....	16
1.2.5 Propriétés de passivation .....	17
1.3 Synthèse et croissance du h-BN 2D .....	18
1.3.1 L'exfoliation mécanique .....	19
1.3.2 L'exfoliation chimique .....	21
1.3.3 Le dépôt chimique en phase vapeur .....	23
1.3.4 L'épitaxie par jets moléculaire .....	27
1.3.5 Autres techniques de croissance.....	33
1.4 Traitement de surface et orientation de h-BN .....	36
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>39</b>

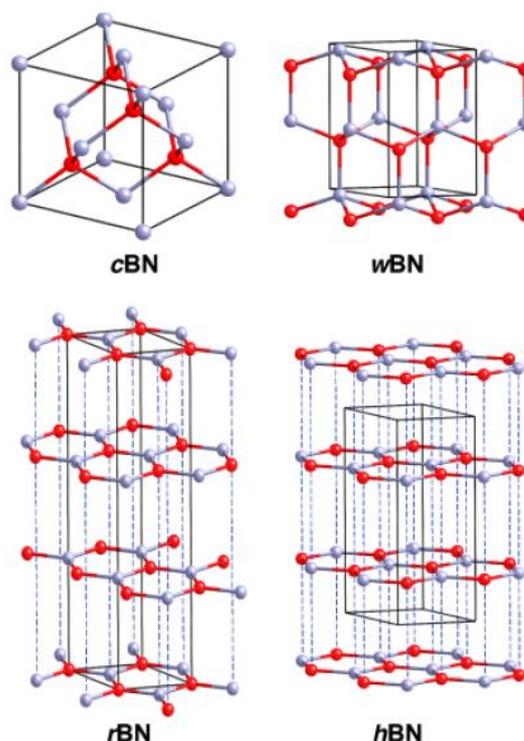
# Chapitre 1 – Nitrure de bore hexagonal, état de l'art

En première partie de ce chapitre, les différentes structures du nitrure de bore (BN) sont brièvement présentées avant de se focaliser dans les paragraphes suivants sur la structure hexagonale (h-BN), structure au cœur de ce mémoire de thèse. En particulier, les différentes propriétés du h-BN, les principales techniques de croissance du h-BN ainsi que des hétérostructures h-BN/graphène sont discutées respectivement dans les sections 2 et 3.

## 1.1 Différentes structures de nitrure de bore (BN)

Initialement préparé en 1840 par W.H. Balmain en combinant l'acide borique fondu et le cyanure de potassium ce n'est que 100 ans plus tard [1-2] que la première forme stable de BN apparaît. Actuellement, ce matériau III-V composé d'un nombre égal d'atomes de bore et d'azote existe sous diverses formes cristallines. Comme illustré dans la [figure 1.1](#), les formes cristallines peuvent prendre 4 structures différentes: hexagonale (h-BN), rhomboédrique (r-BN), cubique (c-BN) et wurtzite (w-BN).

Le c-BN (également connu sous le nom de  $\beta$ -BN) et le w-BN (connu sous le nom de  $\gamma$ -BN) sont deux structures de BN tridimensionnel isotropes ([figure 1.1](#)) où les atomes B et N sont ordonnés de façon tétraédrique et couplés par des liaisons covalentes  $sp^3$ . Ce n'est que l'empilement des plans BN qui



**Figure 1.1:** Les différentes structures cristallines du BN: cubique, wurtzite, rhomboédrique et hexagonale. Les cellules unitaires sont indiquées par les lignes noires [3].

diffèrent entre ces deux structures, de type sphalérite dans le c-BN et wurtzite dans le w-BN.

Utilisant une même structure de base, un plan de BN hexagonal, r-BN et h-BN ne se distinguent que par l'empilement de ces plans de BN les uns sur les autres. L'empilement est de type ABC dans le r-BN et de type AA' dans le h-BN (figure 1.1). C'est pourquoi il n'y a pas de différence entre un plan unique de h-BN et r-BN. Par opposition à c-BN et w-BN où toutes les liaisons sont de types  $sp^3$ , les liaisons dans le r-BN et le h-BN de type  $sp^2$  lorsqu'il s'agit de liaisons intra-planaires et de type van der Waals lorsqu'il s'agit de liaisons inter-planaires. Cette différence de liaisons entre van der Waals et  $sp^2$  se traduit par un couplage atomique plus fort dans le plan de BN qu'entre les plans, à tel point que l'écartement inter-planaire (3.33 Å) est très supérieur à la distance entre atomes premiers voisins dans le plan (1.45 Å). Les caractéristiques cristallines des différentes formes de BN sont résumées dans le tableau ci-dessous [4].

Hybridation	Phase	a (Å)	c (Å)	d(Å)
$sp^2$	h-BN	2.504	6.661	1.4457
$sp^2$	r-BN	2.504	10.010	1.4500
$sp^3$	c-BN	3.615	-	1.5670
$sp^3$	w-BN	2.550	4.230	1.5760

Tableau 1: Caractéristiques cristallines des différents types de BN, paramètres de maille a et c, distance entre atomes premiers voisins d [4].

Le but de ce mémoire étant de pouvoir faire croître des hétérostructures graphène/h-BN, les paragraphes suivants se concentrent sur le BN de structure  $sp^2$  et plus précisément sur le h-BN. En effet, le h-BN avec ces faibles liaisons inter-planaires est censé interagir moins avec les matériaux 2D permettant ainsi une meilleure conservation des propriétés électriques, notamment du graphène.

### 1.1.2 Formes allotropiques du h-BN

Tout comme le carbone dans des structures avec liaisons  $sp^2$ , le h-BN existe sous diverses formes allotropiques [5]. Le h-BN existe en monocouches 2D [6], mais aussi 1D [7] et 0D (les fullerènes de nitrure de bore) [8-9]. Ces différentes formes allotropiques de h-BN sont illustrées dans la figure 1.2.

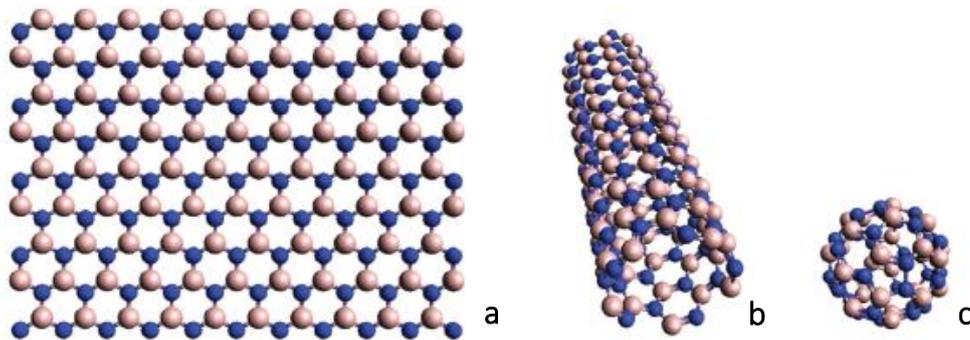


Figure 1.2: Différentes formes allotropiques du h-BN: (a) h-BN 2D; (b) h-BN 1D; (c) h-BN 0D.[5].

### 1.1.3 Structure du h-BN 2D

Dans un plan de nitrure de bore hexagonal, les atomes de bore et d'azote sont fortement liés par des liaisons covalentes  $sp^2$  de longueur 1.4457 Å. La différence d'électronégativité entre les atomes de bore (2.04) et d'azote (3.04) [10], entraîne la localisation des électrons  $\pi$  autour des atomes d'azote [11] donnant ainsi à l'h-BN un caractère partiellement ionique. Avec une différence de paramètres de maille de 1.6% [12-13] et des monocouches successivement empilées et liées par des liaisons de type van der Waals, le h-BN présente une structure similaire au graphite. Contrairement à la séquence d'empilement de type AB (*Bernal*) dans le graphène [14], la majorité des méthodes de synthèse de h-BN ont conclu à un empilement de type AA' [15-18]. Comme le montre

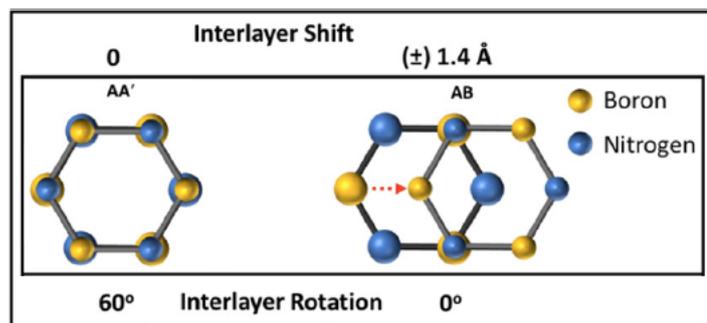
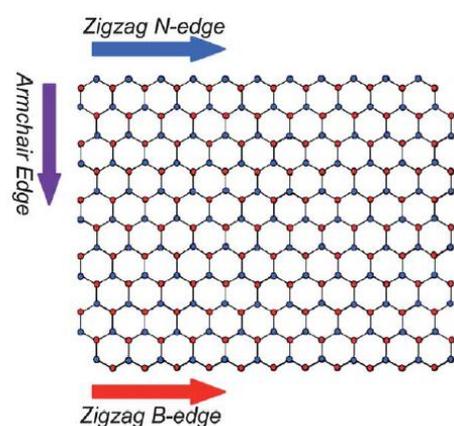


Figure 1.3: Empilement de type AA' et AB pour le h-BN. Les atomes de bore et d'azote de la couche supérieure ont été présentés avec une taille légèrement plus petite que les atomes de la couche inférieure pour raison de clarté [19].

la [figure 1.3](#), chaque plan est tourné de  $60^\circ$  par rapport au précédent dans l'empilement AA', conduisant à une alternance d'atomes de bore et d'azote suivant l'axe c [\[18\]](#). Dans l'empilement AB, chaque plan est translaté par rapport à l'autre d'une distance interatomique ( $1.4 \text{ \AA}$ ) comme indiqué par la flèche rouge sur la [figure 1.3](#). Bien que pratiquement tout le h-BN produit par les différentes voies synthétiques aboutissent à un empilement de type AA', Gilbert et al. [\[19\]](#) ont démontré par des simulations DFT (*Density Functional Theory*) que le h-BN de type AB a une énergie totale comparable à celle du type AA' suggérant ainsi la stabilité de l'empilement AB. Ces simulations étaient accompagnées d'essais de croissance pour lesquels du h-BN de type AB de dimensions supérieures à  $40 \mu\text{m}$  a été obtenu.

Les bords d'une couche de h-BN 2D peuvent prendre la forme zigzag ou *armchair* ([figure 1.4](#)). Dans le premier cas, les bords du plan sont composés soit par des atomes d'azote, soit par des atomes de bore, tandis que dans le deuxième cas la terminaison se fait par des paires d'atomes B-N.

Considérant l'empilement h-BN, Alem et al. [\[21\]](#) ont démontré en utilisant du h-BN obtenu par exfoliation mécanique et en combinant Microscopie électronique



[Figure 1.4](#): Bords de type zigzag ou *armchair* dans une couche de h-BN [\[20\]](#).

à balayage en transmission (STEM *Scanning Transmission Electron Microscopy*), spectroscopie de pertes d'énergie électronique (EELS *Electron Energy Loss Spectroscopy*) et simulations DFT que des liaisons inter-couches covalentes se forment sur les bords des bicouches h-BN. Cette reconstruction aux bords conduit ainsi à des interactions surnommées *lip-lip* et transforme les propriétés électroniques du h-BN. Bien que ces liaisons inter-couches aient une nature covalente similaire aux liaisons  $sp^2$  intra-couches au sein du matériau massif, la courbure au bord conduit à une hybridation entre les états de symétrie  $\sigma$  et  $\pi$ . Ceci est bien montré dans la [figure 1.5](#) comparant des spectres EELS expérimentaux (e) et simulés (t) obtenus en deux positions du bord (notées 1 et 3 sur l'image [1.5 \(a\)](#)) et à une position loin du bord (2). Les spectres simulés ont été effectués en considérant un modèle à bord couplé (*relaxed*) et à bord découplé (*pristine*). D'une part les spectres EELS expérimentaux (1e,3e sur l'image [1.5 \(c\)](#)) présentent une structure fine similaire aux spectres (1t,3t) du modèle de bord couplé, et d'autre part ils démontrent un rapport  $\pi/\sigma$  plus élevé sur les positions (1e,3e) que sur la

position 2e. En termes de structure électronique, cette observation indique une contribution plus élevée des orbitales  $\pi$  au bord de l'échantillon qu'au centre où la contribution orbitale  $\sigma$  est dominante. Ces comparaisons valident le modèle de bord fermé proposé et confirment la formation de liaisons inter-couches au bord des bicouches de h-BN. Ce phénomène pourrait être expliqué par la minimisation du nombre de liaisons pendantes aux bords du film.

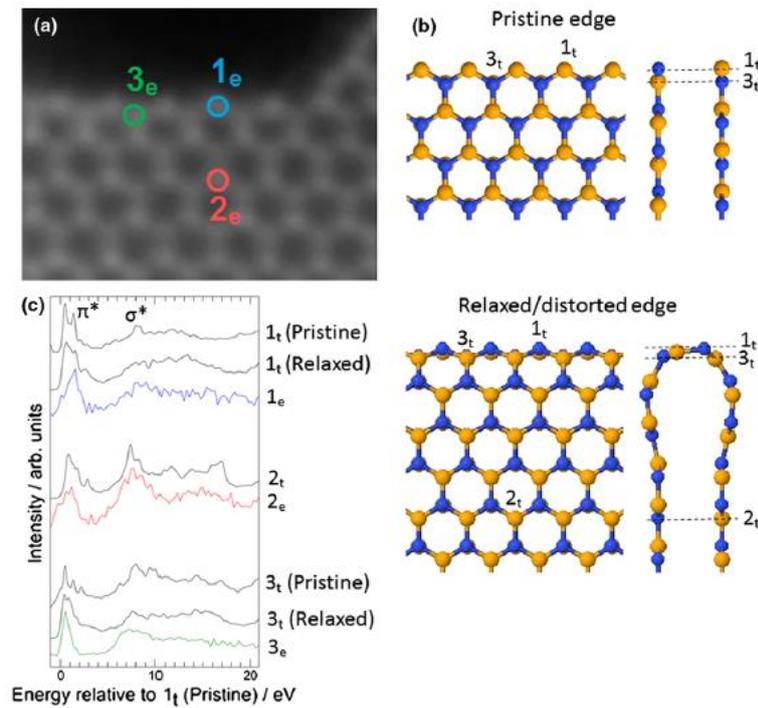


Figure 1.5: (a) Image STEM de bicouche de h-BN avec les positions 1e, 2e et 3e où les spectres EELS ont été réalisés. (b) Vue en coupe et en plan des modèles couplés et découplés du bord de la bicouche h-BN. Les lignes en pointillés sur les schémas en coupe correspondent aux colonnes atomiques 1t, 2t et 3t des deux modèles. (c) Les spectres expérimentaux et simulés de l'EELS obtenus aux positions 1, 2 et 3 marquées sur les images (a) et (b). *e*=expérience et *t* = théorie [21].

## 1.2 Propriétés du h-BN

Le h-BN possède des propriétés intéressantes, telle qu'une excellente stabilité et conductivité thermique, une résistance mécanique élevée, un caractère isolant et une large bande interdite conduisant à une émission dans l'UV. Cette combinaison de propriétés, à

laquelle s'ajoute un caractère anisotrope et une surface exempte de liaisons pendantes, font du h-BN un substrat idéal pour isoler d'autres matériaux 2D de toute perturbation extérieure, permettant ainsi de préserver leurs propriétés électroniques. Dans cette section, quelques propriétés mécaniques, électroniques et optiques du h-BN sont présentées.

### 1.2.1 Propriétés mécaniques

L'excellente robustesse mécanique des dérivés du nitrure de bore en font un bon matériau pour la conception de nano-composants à base de graphène [22]. La rigidité planaire obtenue expérimentalement sur du graphite est comparable à celle de la phase cubique du nitrure de bore ( $\approx 1100$  GPa). Néanmoins les constantes de flexion et de cisaillement se sont avérées inférieures, sans doute en raison du faible couplage inter-planaire du graphène [23-27]. Concernant le h-BN, les constantes de rigidité sont comparables à celles du graphène. Divers groupes de recherche ont étudié les propriétés mécaniques du h-BN à l'aide d'outils expérimentaux [28] ainsi que de simulations utilisant des méthodes *ab initio* [29-33] et de dynamique moléculaire [34-36].

Bosak et al. [28] ont mesuré les constantes élastiques par diffusion de rayons X à température ambiante. Ils ont trouvé une rigidité planaire de 980 GPa ( $C_{11} = 811$  GPa &  $C_{12} = 169$  GPa), des constantes élastiques  $C_{33}$  et  $C_{44}$  respectivement de 27.0 GPa et 7.7 GPa. Des mesures en microscopie à force atomique [37], ont montré que la constante élastique  $C_{33}$  du h-BN est inversement proportionnelle à l'épaisseur. Quand l'épaisseur augmente, la valeur de  $C_{33}$  diminue et se rapproche d'une valeur théorique de 31.2 GPa [38]. En outre, T. Wittkowski et al. [39] en synthétisant du h-BN à 350°C ont trouvé des constantes élastiques beaucoup plus faibles,  $C_{11} = 65$  GPa et  $C_{33} = 92$  GPa. Ils ont attribué ces valeurs à la morphologie du matériau plutôt amorphe.

Des études théoriques ont également été menées pour simuler le comportement des nanofeuilles de h-BN. Thomas et al. [40] par exemple ont remarqué que les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  variaient considérablement selon la taille du système. Quand celle-ci augmente, l'effet de surface devient négligeable et les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  convergent vers les valeurs théoriques du h-BN massif. Ils ont noté aussi que le module d'Young dépend de la configuration des bords choisie. Selon qu'elle soit en zigzag ou en *armchair*, les valeurs sont

différentes pour les systèmes de petite taille, mais convergent vers la même valeur de  $\approx 750$  GPa lorsque les dimensions augmentent. Dans leur étude, les constantes élastiques obtenues pour un système de taille infinie sont  $C_{11} = C_{22} = 823$  GPa et  $C_{12} = 245$  GPa.

Malgré la différence entre mesures théoriques et expérimentales, ces valeurs illustrent clairement la nature anisotrope du matériau. Le rapport des constantes élastiques  $C_{11}/C_{33}$  est différent de 1.

### 1.2.2 Propriétés thermiques

Bien que la conductivité thermique le long de l'axe  $c$  du h-BN soit aussi faible que  $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [41,47], l'anisotropie cristalline dans le h-BN fait que sa conductivité thermique dans le plan est beaucoup plus grande. A température ambiante elle est estimée à  $390 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [42] pour du h-BN massif. Cette conductivité thermique est  $\sim 280$  fois plus élevée que celle du  $\text{SiO}_2$ . Elle peut être utilisée pour améliorer l'évacuation de chaleur dans des composants à base de graphène lorsque le h-BN est utilisé comme support diélectrique dans des hétérostructures graphène/h-BN [43-45].

Zhou et al. [46] ont mesuré à température ambiante la conductivité thermique d'un échantillon de h-BN d'épaisseur 9 plans atomiques par spectrométrie Raman (figure 1.6) et ont obtenu  $243 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Par ailleurs, Jo et al. [47], ont trouvé des valeurs de  $250 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $360 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K pour 5 et 9 monocouches respectivement. Cette dépendance croissante avec l'épaisseur du h-BN ne suit pas le calcul théorique prédit par Lindsay et al. suggérant que la conductivité thermique de h-BN suspendu augmente quand le nombre de couches diminue en raison de la réduction de la diffusion des phonons inter-couches [48]. Selon Jo et al. Cette non correspondance avec la théorie est

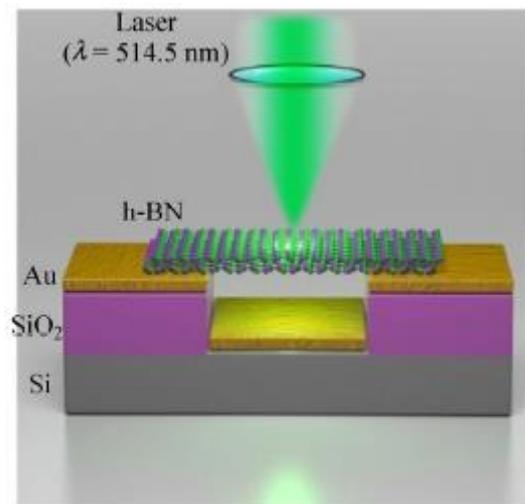


Figure 1.6: Modèle utilisé pour mesurer la conduction thermique dans le h-BN. Une irradiation laser génère de la chaleur dans le h-BN qui va se propager à travers le film d'or qui sert de dissipateur de chaleur. L'augmentation de la température dans la région centrale se traduit par une variation du signal Raman [46].

attribuée à la présence de résidus de polymères résultant du transfert, clairement détectables dans les images TEM, qui favoriserait la diffusion des phonons. Récemment Wang et al. [49] ont vérifié expérimentalement cette théorie en mesurant une valeur de  $484 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour 2 couches de h-BN exfoliés (la valeur est bien supérieure à celle du h-BN massif).

Comme le graphène, le h-BN possède un coefficient de dilatation thermique anisotrope positif suivant l'axe c ( $38 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) et négatif dans le plan ( $-2.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) [50]. Le h-BN se contracte quand on le chauffe. Les simulations ont montré que ce coefficient est plus négatif lorsqu'il s'agit d'un seul plan de h-BN que de multicouches [51]. Le coefficient de dilatation négatif du h-BN est supérieur à celui du graphène dans une large plage de température et est plus sensible à la température dans la plage de 0 à 300 K, comme le montre la figure 1.7.

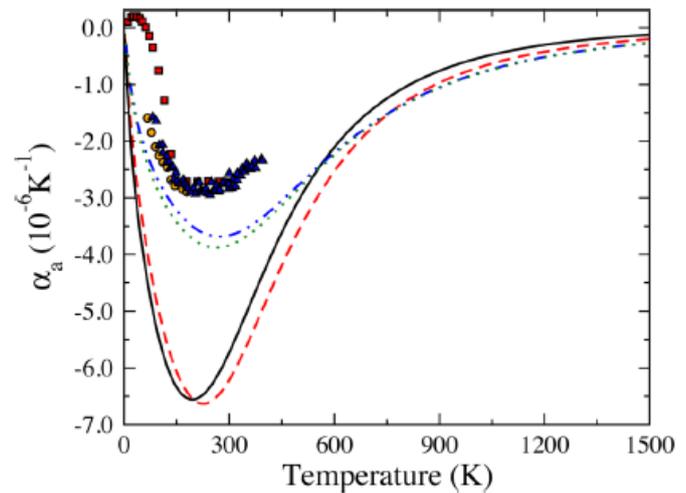


Figure 1.7: Coefficients de dilatation thermique pour une monocouche de h-BN simulés à partir de différents modèles (ligne continue noire et ligne pointillée rouge). Lignes pointillées verte et bleu: coefficient de dilatation pour une monocouche de graphène. Les résultats sont comparés aux mesures expérimentales du h-BN massif (carrés pleins rouges, cercles pleins oranges et triangles bleus). La variation entre coefficient de dilatation du h-BN massif et monocouche est de même ordre de grandeur que celle entre graphène et graphite [51].

### 1.2.3 Propriétés optiques

En 2004, les travaux de Watanabe et al. [52] ont révélé l'efficacité radiative élevée du h-BN à température ambiante et ont conduit à la conception du premier dispositif d'émission de lumière à base de h-BN dans la gamme UV profonde [53]. Ces mesures optiques ont initialement été interprétées comme indiquant que le h-BN possède une bande interdite directe [52,54-55], alors que des simulations de structures de bandes prédisent une bande interdite indirecte [56-58]. Ce débat scientifique s'appuyait sur deux aspects apparemment paradoxaux: une luminescence élevée et un décalage de Stokes important entre les spectres mesurés en absorption et luminescence [59]. Pour essayer d'harmoniser ces deux aspects contradictoires, Watanabe et al. [52] ont attribué la forte luminescence aux recombinaisons

excitoniques directes et le décalage de Stokes à une dégénérescence élevée des niveaux d'excitons libres à cause d'une distorsion dynamique du réseau [60]. Plus récemment, Cassabois et al. [61] ont montré que la bande interdite du h-BN massif est indirecte avec une valeur de 5.955 eV et que le spectre d'émission du h-BN dans l'UV profond est formé de raies de transitions assistées par phonons. Ceci est montré à la figure 1.8 où les séries de raies sont attribuées aux recombinaisons d'excitons libres indirects assistés par phonons. Enfin, Schué et al. [62] ont confirmé par des mesures de cathodoluminescence la coexistence d'excitons directs et indirects dans h-

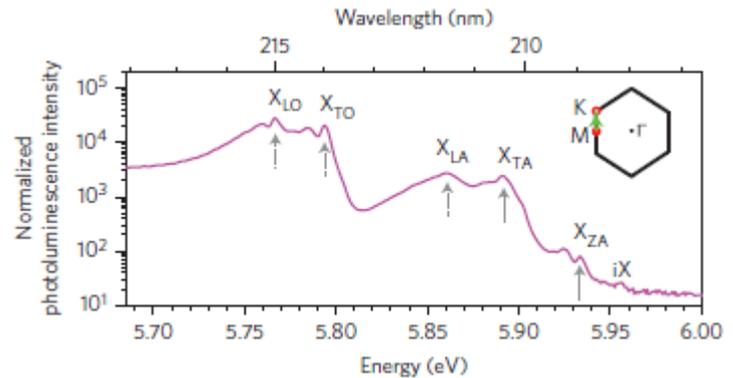


Figure 1.8: Spectre de photoluminescence de h-BN. Les flèches verticales indiquent les positions des cinq lignes de doublet détectées. Les décalages énergétiques avec l'exciton indirect iX (5,955 eV) sont respectivement de 22, 64, 95, 162 et  $188 \pm 1$  meV et correspondent aux répliques mettant un jeu des phonons optiques ou acoustiques [61].

BN, avec des énergies très proches. Ceci a été un élément clé pour mieux comprendre les propriétés de luminescence et d'absorption du h-BN. Un exciton direct a une énergie un peu plus élevée qu'un exciton indirect. La luminescence du h-BN, qui ne révèle que les états de plus basse énergie, serait induite par des recombinaisons d'exciton indirect (iX), tandis que les excitons directs prédomineraient dans le spectre d'absorption.

Contrairement à ce qui précède se focalisant sur l'étude des propriétés du h-BN massif, Elias et al. [63] ont étudié la nature de la bande interdite d'un seul plan de h-BN. Ils ont étudié du h-BN synthétisé sur graphite, afin de pouvoir caractériser une couche de h-BN découplée (les interactions entre graphite et h-BN étant de type Van der Waals). En combinant réflectance et PL dans l'UV, ils ont révélé la présence d'une bande interdite directe aux alentours de 6.1 eV. Dans la figure 1.9 les mesures de réflectance sur la monocouche de BN montrent une résonance prononcée à environ 6,1 eV en accord avec le doublet à 6.05 et 6.08 eV observé en photoluminescence. Ces résultats expérimentaux ont été en accord avec les prédictions théoriques de la nature directe de la bande interdite de la monocouche de h-BN [57,64].

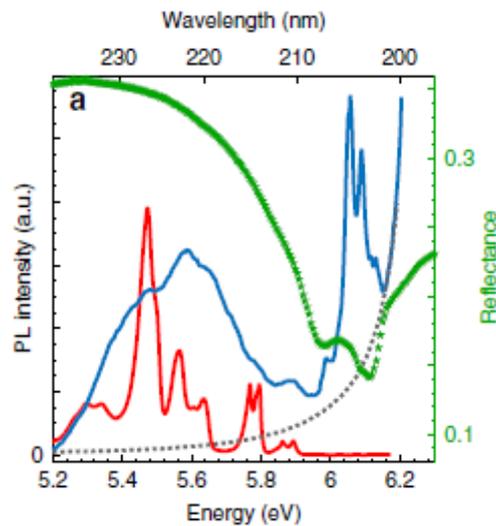


Figure 1.9: Photoluminescence de BN monocouche sur graphite: Courbe verte & bleue: spectre de réflectance & de photoluminescence (PL) à 10 K. Courbe pointillée grise: spectre d'émission de référence enregistré sur graphite. Courbe rouge: spectre PL normalisé dans le h-BN massif à 10 K [63].

#### 1.2.4 Propriétés électroniques d'interface

À l'interface entre substrat et h-BN, la structure électronique du h-BN peut être considérablement modifiée. Si le couplage entre h-BN et substrat est important, de nouveaux états électroniques peuvent apparaître à l'interface. Théoriquement, Huda et al. [65] ont démontré que selon l'approximation du calcul utilisé, un état de physisorption (faible interaction) ou de chimisorption (forte interaction) peut être obtenu entre h-BN et Ni (111) par exemple. Ils ont aussi conclu qu'une légère hybridation existe entre les bandes électroniques du Ni (au niveau de Fermi) et celles du h-BN. Dans ce sens, il a été suggéré que le plan de h-BN à l'interface sur Ni était plutôt de caractère métallique.

Expérimentalement, Preobrajenski et al. [66] ont confirmé l'existence d'états électroniques d'interface entre une monocouche de h-BN et différents substrats, Pt (111), Rh(111) et Ni (111). En utilisant des techniques d'absorption et d'émission de rayons X ainsi que d'ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*), ils ont montré qu'une densité d'états finie existe au niveau de Fermi à l'interface du h-BN pour les différents substrats utilisés. La densité de ces états électroniques dépend de la nature des liaisons chimiques avec les substrats: la faible densité d'états électroniques d'interface serait associée au faible couplage chimique

avec le substrat dans le cas du Pt(111). Dans le cas du Ni(111), la chimisorption se traduit par une densité d'états beaucoup plus élevée que pour le Pt(111) (dans ce sens, la monocouche h-BN sur Ni est métallique). Sur Rh(111) la structure en *nanomesh* (voir **partie 1.3.3**) génère aussi des états électroniques à l'interface mais moins nombreux que sur Ni(111). La réactivité à l'interface va de très faible sur Pt à assez forte sur Ni. En comparant les propriétés électroniques de h-BN sur substrat de Ni et Cu, ce même groupe a démontré qu'une monocouche de h-BN est plus métallique sur Ni(111) que sur Cu(111) en raison d'une forte hybridation 3d- $\pi$  [67].

### 1.2.5 Propriété de passivation

La dégradation des performances et des propriétés intrinsèques d'un matériau pourrait être supprimée lorsque le h-BN est utilisé comme couche de passivation et de recouvrement pour encapsuler ou protéger les couches actives contre l'oxydation et des contaminations. La résistance à l'oxydation des feuilles de h-BN de haute qualité a été examinée par Li et al. [68] en faisant des recuits à pression atmosphérique à des températures comprises entre 400 et 870°C. Une monocouche commence à s'oxyder à 700°C et peut rester stable jusqu'à 850°C (sous vide le h-BN reste stable jusqu'à 1400°C [69]).

D'autre part, Liu et al.[70] ont démontré que les couches de h-BN peuvent servir comme revêtements de haute performance pour empêcher l'oxydation du Ni (**figure 1.10**), du cuivre et du graphène à des températures de 1100°C, 500 °C et 1000°C respectivement. Les bicouches et tri-couches s'avèrent avoir des températures d'oxydation légèrement plus élevées. La forte résistance à l'oxydation des nanofeuilles de h-BN en plus de son caractère isolant en font de ce matériau une couche de passivation prometteuse pour encapsuler le graphène et l'utiliser en nano-dispositifs.

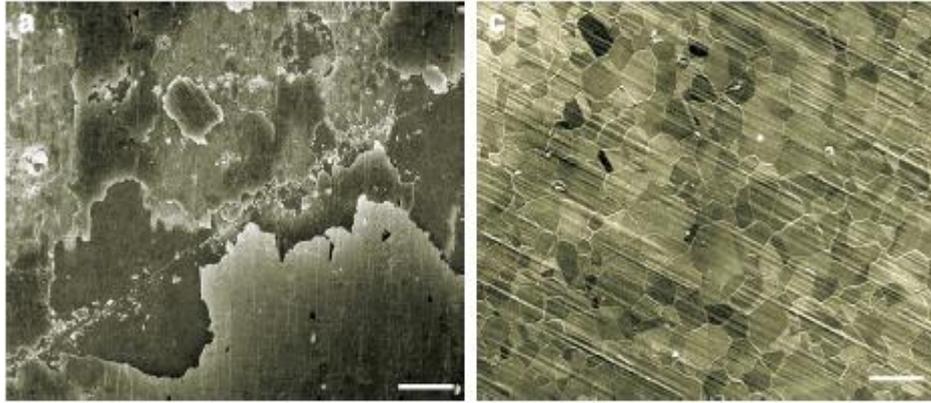


Figure 1.10: Images SEM: De gauche à droite: Feuilles de nickel, sans et avec revêtement d'une couche de h-BN. Les deux feuilles ont subi un recuit pendant 30 min à 1100°C dans une chambre CVD avec un flux d'oxygène de 300 mTorr. Avec les revêtements h-BN, la surface du nickel est restée lisse et propre et les grains de nickel sont toujours observés. Barre d'échelle, 100 µm [70].

### 1.3 Synthèse et croissance du h-BN 2D

Les conditions de croissance du h-BN ont un impact fondamental sur la qualité, la cristallinité et les dimensions du h-BN, et donc sur les performances des dispositifs électroniques incluant du h-BN. Plusieurs techniques de croissance sont utilisées dans le but de faire croître du h-BN de meilleure qualité, de dimension latérale la plus large possible et avec un contrôle de l'épaisseur à la monocouche près. En raison du même caractère 2D, ces techniques sont similaires à celles utilisées pour la croissance du graphène. Parmi ces procédés d'élaboration du h-BN, l'exfoliation mécanique, l'exfoliation en phase liquide, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *chemical vapor deposition*) et l'épitaxie par jets moléculaires (MBE: *molecular beam epitaxy*) restent les plus exploitées. Plusieurs autres méthodes ont été explorées, telles que des procédés basés sur la ségrégation de surface, sur la gravure de nanotubes de BN et des techniques de pulvérisation.

Toutes ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients. En effet, le h-BN obtenu par exfoliation mécanique possède une très bonne cristallinité mais des tailles de domaines limitées par celle du matériau massif dont il est exfolié. De plus, les fortes interactions *lip-lip* [21] entre les couches rendent difficile le contrôle du nombre de couches exfoliées. C'est ainsi que cette méthode est aléatoire de point de vue des dimensions, de la forme et de l'épaisseur

du h-BN synthétisé. Le h-BN ainsi obtenu est souvent utilisé pour explorer les propriétés intrinsèques de ce matériau ou pour réaliser des démonstrateurs uniques, qui restent difficilement reproductibles. L'exfoliation en phase liquide est également utilisée pour déposer des couches de h-BN; son coût réduit par comparaison aux autres techniques rend cette méthode prometteuse pour une production à grande échelle. Mais, la qualité du BN obtenu, forcément polycristalline, et l'inaptitude à contrôler l'épaisseur sont deux éléments limitant l'utilisation de cette technique à des applications peu exigeantes en termes de qualité. La méthode de CVD permet la croissance de h-BN de larges dimensions mais ayant une cristallinité inférieure à celle obtenue par exfoliation mécanique. Enfin, concernant la MBE, peu de travaux ont porté sur la croissance de h-BN. Bien que cette technique soit renommée pour le contrôle de l'épaisseur des couches réalisées (dépôt couche par couche), son coût élevé reste une contrainte. Nous détaillons maintenant les principales techniques de croissance.

### 1.3.1 Exfoliation mécanique

Inspiré par la technique d'exfoliation du graphène, Pacile et al. [71] ont été parmi les premiers dès 2008 à exfolier du h-BN sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  en utilisant du ruban adhésif. Cette technique consiste à coller puis décoller le ruban à partir d'un BN massif sur le substrat désiré. La répétition de ce processus de collage-décollage est nécessaire afin de réduire l'épaisseur du h-BN à quelques plans. Après cela, des grains de h-BN d'épaisseur variable et de répartition aléatoire sont

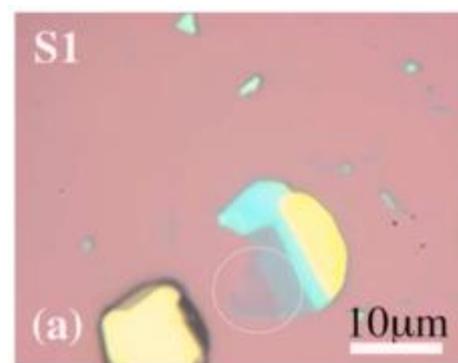


Figure 1.11: Image optique du h-BN exfolié. Le contraste optique est dépendant de l'épaisseur [71].

localisés par microscopie optique grâce aux différences de contraste entre h-BN et substrat (voir figure 1.11). Selon Lee et al. [72], le contraste optique sur des substrats de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  de 300 nm d'épaisseur est optimum pour identifier facilement les grains de h-BN d'épaisseur allant jusqu'à une monocouche. Cependant, le h-BN ainsi obtenu reste de dimensions dépendantes de la taille du h-BN massif. Exceptionnellement, des domaines de dimensions supérieures à 100  $\mu\text{m}$  sont obtenus en utilisant des monocristaux de grande taille [73]. Les

grains issus de ce processus ont une très bonne cristallinité. Du fait des propriétés des domaines de h-BN obtenus par exfoliation, cette technique est surtout appropriée pour les études fondamentales et pour l'exploration des propriétés intrinsèques du h-BN. Dean et al. [74] par exemple ont rapporté la caractérisation d'une monocouche de graphène sur du h-BN par exfoliation (figure 1.12-a). L'histogramme de la rugosité du graphène reporté sur h-BN (figure 1.12-b) montre qu'il est impossible de le distinguer du h-BN et que sa rugosité est inférieure ( $\sim 3$  fois moins) à ce qui est mesuré en cas de report sur  $\text{SiO}_2$ . La couche de graphène est conforme à celle du h-BN, par exemple sur des surfaces ondulées [75]. Des mesures de transport électronique ont montré que la mobilité électronique est  $\approx 60000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , trois fois plus grande que celle obtenue sur  $\text{SiO}_2$  [76]. La figure 1.12-c montre la résistance mesurée d'une monocouche de graphène déposé sur h-BN en fonction de la tension de grille appliquée  $V_g$ . Le pic de résistivité, correspondant à la tension de neutralité, est extrêmement étroit et se produit à une tension de grille presque nulle. La largeur de ce pic montre que l'inhomogénéité spatiale de la répartition des porteurs de charge est fortement réduite ( $\sim 3$  fois) par rapport aux échantillons supportés par  $\text{SiO}_2$  [77]. La conductivité (ligne pointillée, encart de la figure 1.12-c) est sublinéaire en fonction de la densité de porteurs. Ceci indique un passage d'une diffusion dominée par des impuretés chargées (lorsque la densité des porteurs est grande) vers une diffusion beaucoup moins dominée par les impuretés quand le niveau de Fermi et point de Dirac sont alignés [76]. Ces observations soulignent l'intérêt du h-BN comme solution alternative au  $\text{SiO}_2$ , permettant de réduire la diffusion des porteurs du fait de la rugosité [75, 78-79], des phonons optiques [80-81], des charges et des impuretés en surface [81-85].

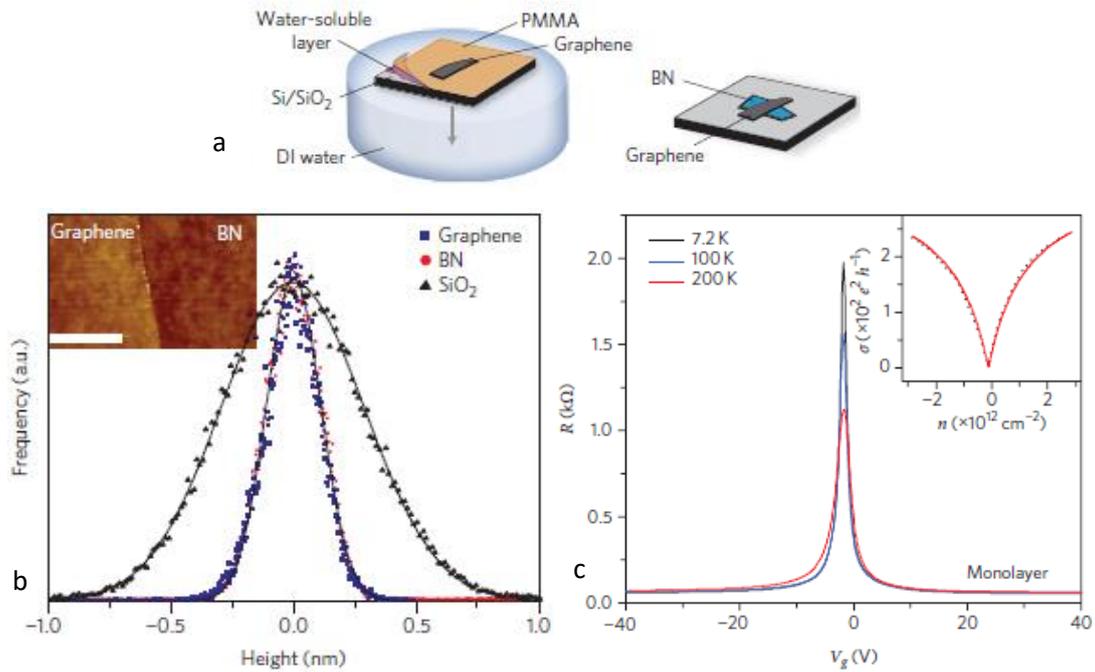


Figure 1.12: (a) Processus de transfert mécanique du graphène sur PMMA puis sur h-BN exfolié. (b) Histogramme de la distribution en hauteur (rugosité de surface) mesurée par AFM sur graphène/BN (carrés bleus), sur h-BN (cercles rouges) et sur SiO<sub>2</sub> (triangles noirs). Encart: image AFM haute résolution montrant une comparaison des surfaces graphène et h-BN, Barre d'échelle: 0.5 μm. (c) Résistance en fonction de la tension de grille appliquée pour le graphène monocouche sur h-BN. Encart: conductivité correspondante. [74].

### 1.3.2 Exfoliation chimique

Une autre technique alternative utilisée pour synthétiser le h-BN est l'exfoliation chimique, appelée aussi exfoliation en phase liquide vue qu'elle implique l'ajout de solvant. Par comparaison aux autres techniques de synthèse, l'exfoliation en phase liquide est un procédé efficace qui permet de fabriquer du h-BN en large dimensions latérales et à faible coût mais avec un enchevêtrement de domaines de h-BN d'épaisseurs variables empêchant ainsi son utilisation dans certaines applications technologiques.

Cette approche est constituée de deux étapes principales:

1. Une exfoliation générée par des billes de broyage et/ou des ondes ultrasonores qui favorisent le détachement des couches h-BN du h-BN massif.
2. Un processus de centrifugation doit être effectué afin d'éliminer les agrégats formés et disperser les flocons de h-BN dans le solvant.

Les solvants utilisés pour la dispersion doivent être capables d'empêcher l'agrégation des nano-feuilles entraînée par leur énergie de surface élevée. Un solvant ayant une masse moléculaire plus grande favorise l'exfoliation et la stabilisation des plans de h-BN comparé à des solvants ayant une faible masse moléculaire [86]. Les plus grandes molécules de solvant servent à stabiliser les feuilles dispersées plus efficacement que les petites molécules, ce qui pourrait être attribué à leur capacité à séparer stériquement les nanofeuilles, empêchant leur recombinaison en suspension. Différents solvants ont été utilisés pour exfolier le h-BN, par exemple le 1,2-dichloroéthane [87], l'acide sulfonique [88], l'isopropanol [89] et même l'eau déionisée [90].

Yao et al. [91] ont rapporté un procédé combinant broyage et ondes ultra-sonores pour l'exfoliation du h-BN. Grâce aux mesures TEM (*Transmission Electron Microscopy*) et AFM (*Atomic Force Microscope*), ils ont démontré que la solution obtenue contenait de grandes quantités de nano-couches 2D avec des tailles allant de 10 nm à 500 nm et une épaisseur de

1,2 nm à 8 nm. La figure 1.13-b montre une nano-feuille h-BN pliée ainsi que le cliché de diffraction SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) correspondant (figure 1.13-c) démontrant la symétrie d'ordre six. Sur la base des résultats TEM et profils SAED obtenus après

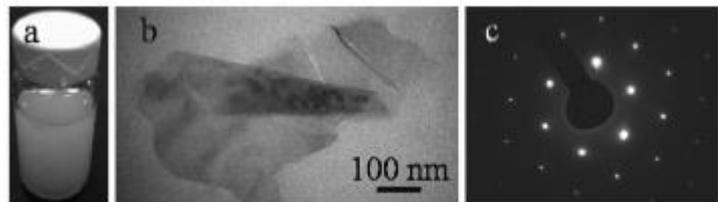


Figure 1.13: Exfoliation du h-BN après broyage (12h) et sonication (2h). (a) Dispersion du h-BN dans une solution de dodécylsulfate de sodium. (b) Image TEM typique d'une couche de h-BN pliée. (c) Cliché de diffraction SAED du h-BN pris dans la zone inférieure droite de la monocouche en (b) [91].

plusieurs heures de broyage (1 h, 3 h, 6 h, et 12 h), ils ont conclu que l'augmentation du temps de broyage favorise l'amincissement des grains de h-BN mais diminue leurs dimensions.

D'autre part, Li et al. [92] ont essayé d'optimiser l'exfoliation du h-BN. Ils ont obtenu des nano-feuilles de h-BN de dimensions assez proches à celles de Yao et al. [91]. Sur 22 feuilles étudiées par TEM, l'épaisseur mesurée est inférieure à 4 nm (ou moins de 10 plans) mais la distribution de ces épaisseurs est significative (figure 1.14-a).

Bien que cette technique permette une exfoliation en large dimension [89] et à faible coût, la qualité et l'épaisseur du h-BN exfolié restent très dépendantes des grains utilisés et ne sont pas homogènes.

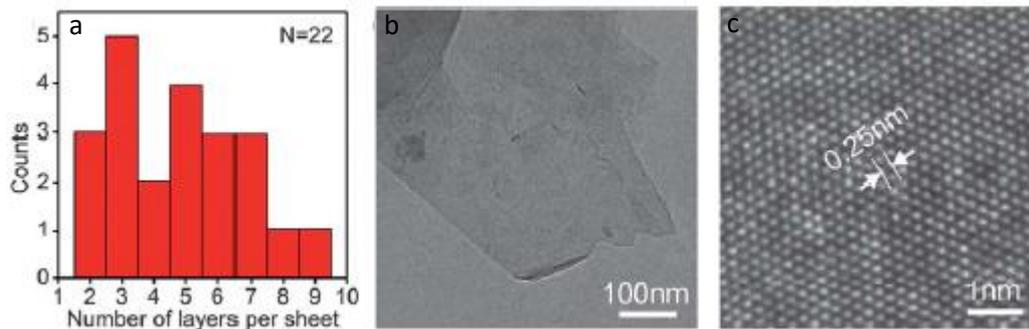


Figure 1.14: (a) Histogramme du nombre de couches pour 22 feuilles mesurées, (b) Image TEM d'une nano-feuille de h-BN; (c) HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) d'une monocouche h-BN [92].

### 1.3.3 Dépôt chimique en phase vapeur

La CVD est une technique couramment utilisée pour synthétiser du h-BN. Par comparaison aux méthodes d'exfoliation, elle permet la croissance de couches de grande surface et offre une possibilité d'autolimitation à une seule couche.

Un réacteur de CVD est formé principalement d'une chambre de croissance reliée à des bouteilles de gaz précurseurs. La croissance se déroule par un processus de fragmentation des molécules à la surface du substrat à température constante, suivi de la nucléation et de la croissance d'un film h-BN jusqu'à la formation d'une monocouche [93].

La croissance CVD peut être réalisée à pression atmosphérique, on parle ainsi d'APCVD *Atmospheric Pressure CVD*, à basse pression ( $10^{-1}$  Torr) pour la LPCVD *Low Pressure CVD* ou à très basse pression ( $10^{-8}$  torr), l'UHVCVD *Ultra High Vacuum CVD*. Plusieurs précurseurs ont été utilisés, dans certains cas des sources séparées comme le diborane  $B_2H_6$  combiné à l'ammoniaque ( $NH_3$ ) [94], d'autres à sources uniques telles que la borazine  $B_3N_3H_6$  [95] et la borazane  $BH_3NH_3$  [96] couramment utilisées et plus rarement la trichloroborazine  $B_3N_3H_3Cl_3$  [97] et l'hexachloroborazine  $B_3N_3Cl_6$  [98]. Par comparaison entre borazine et borazane, la première est volatile et peut se polymériser en formant des polyborazilènes alors que la deuxième est plus stable à l'air. D'autre part, le chauffage de la borazane génère de l'aminoborane polymère  $(BH_2NH_2)_x$ , de la borazine ainsi que de petites quantités de diborane [99-102], un gaz toxique et pyrophorique. La plupart des articles rapportent la croissance de

h-BN sur substrat métallique, notamment nickel et cuivre comme dans le cas du graphène, mais aussi le Pt [103], le Co [104], le Fe [105] et le Pd [106].

Vu le nombre considérable d'articles publiés et la complexité induite par l'utilisation de plusieurs précurseurs, substrats et techniques, je présente dans un premier temps le mécanisme de croissance du h-BN en le comparant avec le cas du graphène, en prenant comme exemple la LPCVD. Je détaille ensuite un modèle d'autolimitation à deux couches en me basant sur des résultats obtenus par UHV-CVD. Après cela je discute une étude comparant la synthèse du h-BN en fonction de la pression.

La cinétique de croissance en CVD dépend fortement du substrat choisi et de son activité catalytique en ce qui concerne la fragmentation des précurseurs [107]. C'est ainsi qu'un substrat de cuivre est bien adapté pour faire croître du graphène monocouche en CVD. Du fait de la faible solubilité des atomes de carbone dans le cuivre, la croissance du graphène monocouche se fait par un mécanisme purement surfacique [108-109]. Comparé au graphène, les processus de croissance dans le cas du h-BN sont intrinsèquement plus complexes. Un équilibre de deux éléments, B et N, est nécessaire pour former le h-BN. Bien que la stœchiométrie puisse être assurée par l'utilisation de molécules telles que la borazine où le ratio B/N est de 1, la solubilité de ces éléments joue également un rôle. Étant donné que l'incorporation de l'azote n'est pas détectée dans le cuivre et que celle du bore l'est [110], Kidambi et al. [110] ont proposé un modèle expliquant le mécanisme de croissance du h-BN/Cu en utilisant la borazine comme précurseur (figure 1.15). La détection en XPS lors du refroidissement d'un pic de bore correspondant à la ségrégation de bore sur Cu et de l'expansion du réseau du Cu suggérant la dissolution du bore dans le Cu. Bien que le précurseur ait la même

stœchiométrie que le h-BN, les voies d'approvisionnement en bore et azote semblent être découplées de la composition initiale du précurseur. La dissolution du bore laisse un excès d'azote à la surface du Cu, éliminé par le pompage (figure 1.15). Ceci conduit à une croissance limitée par

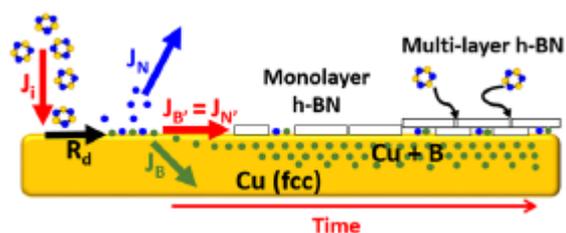


Figure 1.15: Schéma du mécanisme de croissance de h-BN/Cu,  $J_i$  est le flux de la borazine,  $R_d$  est le taux de dissociation du précurseur,  $J_B$  est le flux de diffusion de B dans le Cu,  $J_N$  est le flux de réévaporation de l'azote, et  $J_{B'} = J_{N'}$  est le flux de B et N requis pour la formation du h-BN [110].

l'apport en élément V (azote), tout comme la croissance III-V qui se fait communément en excès d'éléments V [111]. De cette façon, les multicouches h-BN croissent sous la première couche en contact avec la surface du substrat catalyseur et le mécanisme de croissance h-BN sur Cu ne se limite pas à un mécanisme de surface pur comme suggéré par Kim et al. [112]. La croissance des multicouches de h-BN n'est donc pas analogue au graphène pour lequel il y a autolimitation à une seule couche sur cuivre.

La décomposition thermique de la borazine ( $B_3N_3H_6$ ) sur plusieurs substrats est autolimitée à une seule couche [66, 113-114]. Cependant une autolimitation à deux couches a été obtenue sur Rh(111)[115]. Une structure très régulière et particulière de nitrure de bore hexagonal avec une périodicité de 3 nanomètres a été formée par auto-

assemblage à 1070 K. Cette structure nommée *nanomesh* est formée de deux couches couvrant uniformément la surface. Comme le montre la figure 1.16, trois niveaux de contraste différents sont détectés, associés respectivement à la surface de Rh non couverte, à la première couche de h-BN et à la deuxième couche qui semble être repoussée dans les zones chevauchant la première couche et

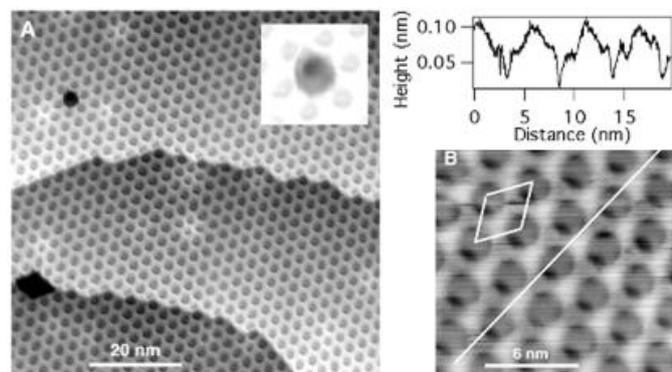


Figure 1.16: (a) et (b): Images STM montrant la *nanomesh* de h-BN/Rh(111). En (a) deux marches de *nanomesh* sont observées, les 2 points noirs sont des défauts de surface dont l'un est représenté avec un contraste différent dans l'encart. En (b) 2 plans de h-BN sont représentés avec une plus grande résolution ainsi que le profil de profondeur le long de la ligne blanche montrant une périodicité de  $\sim 5$  nm et indiquant la présence de 3 niveaux de hauteur différents [115].

attirée par le Rh. La première couche de h-BN repose essentiellement à plat sur le Rh (111), tandis que la seconde apparaît comme une couche ondulée. Le mécanisme sous-jacent à cet auto-assemblage serait lié à la symétrie et au désaccord de paramètre de maille entre h-BN et Rh (de  $\sim 6,7\%$ ) résultant en une contrainte en tension. Des expériences avec des expositions plus faibles à la borazine, conduisant à des couvertures partielles de *nanomesh*, ont indiqué que l'auto-assemblage des *nanomesh* se fait par bicouches. Quelques années plus tard, Brugger et al. [116] ont démontré que l'exposition du *nanomesh* à l'hydrogène atomique permet la disparition de l'ondulation de la couche  $sp^2$ . La texture de surface devient plate

grâce à l'intercalation d'hydrogène et peut revenir ondulée après un léger recuit (dé-intercalation).

Koepke et al. [117] ont synthétisé du h-BN à différentes pressions totales Ar/H<sub>2</sub>  $P_{TOT}$ . Trois régimes ont été étudiés, basse pression  $P_{TOT} = 2$  Torr, pression intermédiaire avec  $P_{TOT} = 200$  Torr, et pression atmosphérique. Utilisant un flux de précurseur NH<sub>3</sub>-BH<sub>3</sub> constant et le cuivre polycristallin comme substrat, ils ont constaté que du h-BN plan et mince croît à basse pression. Les essais à pression plus élevée conduisent à du h-BN hétérogène plus rugueux, de moins bonne qualité cristalline et plus épais, présentant des liaisons sp<sup>3</sup> qui seraient liées à des formes polymériques du précurseur. Ces formes polymériques, ont été attribuées à la thermolyse incomplète du NH<sub>3</sub>-BH<sub>3</sub> induite par la passivation du Cu. La figure 1.17 montre trois images SEM pour les différents régimes de pressions.

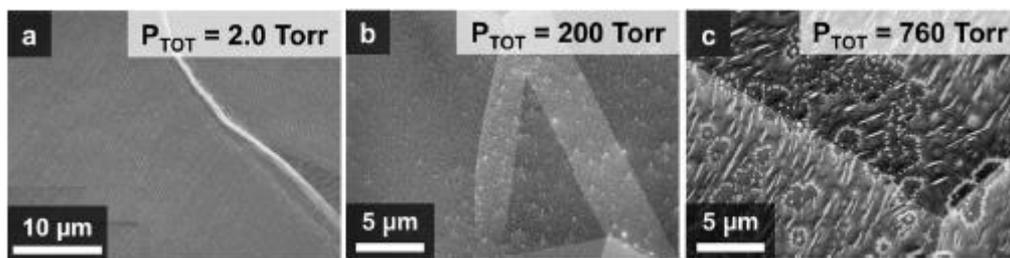


Figure 1.17: Images SEM de h-BN sur Cu à différentes  $P_{TOT}$ : à basse pression (a), à moyenne pression (b) et à pression atmosphérique (c) [117].

Les rides s'étendant dans la figure 1.17-a ont été induites lors du refroidissement à cause du coefficient de dilatation thermique négative du h-BN [112, 118-121]. Pour la moyenne pression (figure 1.17-b) les rides h-BN sont absentes et la surface apparaît morphologiquement rugueuse avec une forte densité de nanoparticules. Dans les conditions atmosphériques (Fig.1.17-c), le h-BN obtenu présente des caractéristiques de surface désordonnées et une mauvaise qualité (vérifié par la largeur à mi-hauteur du pic Raman). L'épaisseur des films obtenus augmente de  $0.8 \pm 0.1$  nm à  $17.8 \pm 1.1$  nm quand la pression augmente de 2 Torr à l'atmosphère.

La structure et l'épaisseur du BN obtenues par CVD dépendent fortement des conditions expérimentales donc du substrat et de la pression. Il semble que l'autolimitation à un ou deux plans de h-BN n'est rencontrée qu'à basse pression pendant la croissance. Cette hypothèse

est en accord avec les résultats de Nagashima et al. [113] et Preobrajenski et al. [114], qui ont montré que la formation de la deuxième couche de h-BN nécessite une dose de borazine beaucoup plus élevée que celle nécessaire pour obtenir le premier plan.

### 1.3.4 Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE est une technique de croissance qui consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires issus de cellules d'évaporation sur des substrats portés à des températures appropriées à la croissance épitaxiale. Les avantages de cette technique sont surtout ses possibilités en terme de contrôle d'épaisseur, son environnement ultra-vide ( $\sim 10^{-10}$  torr) offrant une très faible contamination et la possibilité d'y associer des techniques de caractérisation in-situ en temps réel (RHEED) ou après croissance (XPS, spectroscopie Auger, LEED, etc...). Par comparaison à la CVD qui repose sur la fragmentation d'un précurseur moléculaire dont l'efficacité de décomposition varie avec le taux de recouvrement du substrat catalytique [122], la MBE ne fait pas face à de telles contraintes quand les précurseurs utilisés ne nécessitent pas de fragmentation ou sont fragmentés avant d'atteindre le substrat cible. C'est ainsi que pour un contrôle précis de couches, cette technique pourrait être mieux adaptée que la CVD. Cependant, des efforts très limités ont été consacrés à la croissance MBE du h-BN.

Je présente en premier lieu un résultat obtenu sur saphir, substrat ayant une différence de paramètre de maille non négligeable avec le h-BN ( $\sim 47\%$ ) [123]. Dans une seconde partie, j'évoque les principaux résultats obtenus sur Ni et sur graphène (ayant une très faible différence de paramètre de maille avec le h-BN), tout en illustrant les mécanismes de croissance du h-BN.

Sur saphir (0001), Gupta et al. [124] ont obtenu une structure polycristalline de h-BN à 850°C. Ils ont utilisé de l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  comme source d'azote et une cellule à effusion comme source de bore. L'interaction entre  $\text{NH}_3$  et l'aluminium du substrat se transforme en l'apparition d'une couche d'AlN à l'interface dont le RHEED indique la nature polycristalline. La nature hexagonale du BN a été confirmée par des mesures FTIR (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy*), un pic à  $1368 \text{ cm}^{-1}$  attribué au mode TO du h-BN a été détecté. Cette nature polycristalline du h-BN pourrait provenir du faible craquage du  $\text{NH}_3$ . En effet et malgré la

haute température de croissance supposée par Gupta et al. suffisante pour fragmenter l'ammoniac en surface, selon Mesrine et al. [125] le  $\text{NH}_3$  présente une faible efficacité de craquage à 700 et à 830°C (environ 3.8% à 700 °C et 4% à 830 °C).

Dans une autre approche Tsai et al. [50] ont essayé de tirer profit du faible décalage de paramètre de maille entre Ni et h-BN. Pour faire croître le h-BN ils ont utilisé une cellule plasma RF pour générer de l'azote actif, un canon à faisceau d'électrons pour évaporer le B et le Ni(111) comme substrat. La cristallinité du film h-BN était confirmée par diffraction des rayons X, et son épaisseur était estimée à 1000 Å. La diffraction des électrons à haute énergie in situ a révélé un motif de raie (1x1) indiquant non seulement la formation de h-BN monocristallin mais aussi que la température de croissance (890°C) est suffisante pour obtenir une surface plane. Cependant, l'image AFM (figure 1.18) montre une rugosité non négligeable de 9.5 Å sur une surface de 10x10  $\mu\text{m}^2$ . Une plus petite valeur de 2.7 Å sur un scan de 2x2  $\mu\text{m}^2$  suggère que la surface n'est lisse qu'à l'échelle atomique. La constante du réseau déduite à partir des motifs RHEED est de 2.5 Å. Cette valeur presque identique à celle du Ni(111) (2.49 Å) montre qu'une croissance épitaxiale du h-BN a lieu sur Ni(111).

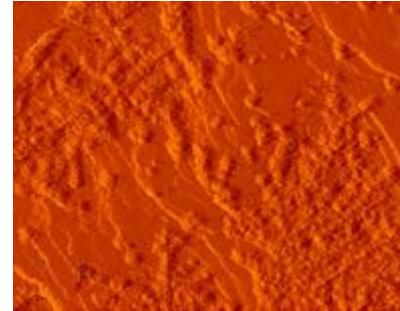


Figure 1.18: Image AFM (10x10  $\mu\text{m}^2$ ) montrant la morphologie du film h-BN- rugosité mesurée: 9,5 Å [50].

Toujours sur du Ni mais cette fois-ci sur des substrats polycristallins et en utilisant une cellule à effusion pour évaporer le bore, Nakhaie et al. [126] ont rapporté la croissance de h-BN et ont étudié les mécanismes de croissance sur Ni. La morphologie du h-BN évolue d'îlots en forme d'étoiles à 730°C à des îlots triangulaires plus lisses à 835°C (figure 1.19).

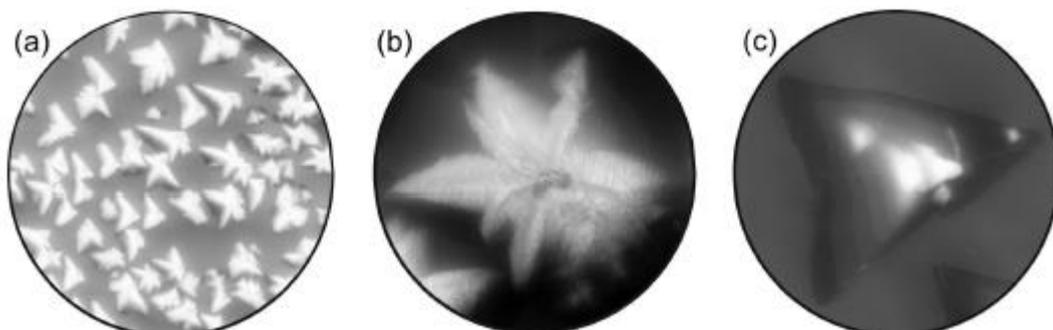
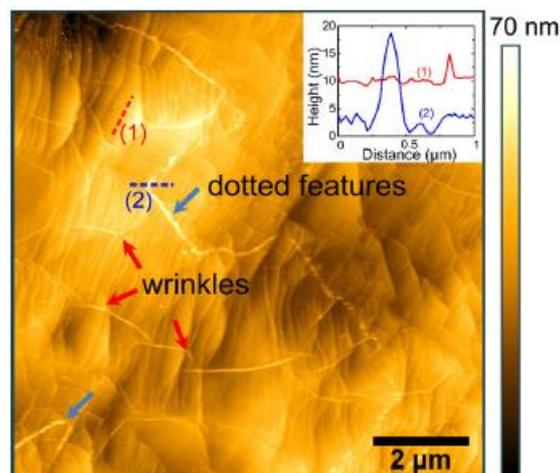


Figure 1.19: Images SEM de h-BN sur Ni par MBE pour 3h de croissance. La croissance a été arrêtée avant la formation d'un film complet. Des îlots h-BN en forme d'étoile (a,b) sont obtenus à 730 °C. À 835°C des îlots triangulaires plus lisses et de plus larges dimensions se forment (c). Le contraste de la figure 1.19.c suggère que cet îlot est formé de plusieurs couches [126].

Bien que le mécanisme de croissance du h-BN sur Ni soit inconnu, la présence dans la [figure 1.19-b](#), d'une région avec un contraste proéminent au centre d'îlot h-BN suggère la présence d'un défaut de surface qui jouerait le rôle de centre de nucléation. Le changement de morphologie par simple augmentation de température résulterait de plusieurs facteurs tels qu'une diffusion accrue des adatoms et une anisotropie énergétique de la structure des bords. Pour une plus grande durée de croissance (5h), un film complet de h-BN est formé sur la surface de Ni. Cependant la rugosité ainsi que la qualité de ce film ne sont pas homogènes. Selon les mesures Raman, la FWHM (*Full Width at Half Maximum*) variait entre  $10\text{ cm}^{-1}$  et  $18\text{ cm}^{-1}$  et la rugosité de surface (*RMS Root Mean Square*) de 0.3 à 1.0 nm sur des surfaces de  $0.1 \times 0.1\ \mu\text{m}^2$  et  $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$  respectivement. En plus des rides survenues lors du refroidissement ([figure 1.20 flèches rouges](#)) [127], les images AFM montrent la présence de structures pointillées d'une hauteur de  $\sim 15\text{ nm}$  ([figure 1.20 flèches bleues](#)).



[Figure 1.20](#): Images AFM d'un film de h-BN continu sur Ni (730°C, 5h). Les flèches rouges et bleues marquent respectivement les rides et les structures pointillées observées sur toute la surface du film. L'encart montre une hauteur de  $\sim 5\text{ nm}$  pour les rides et de  $\sim 15\text{ nm}$  pour les structures pointillées [126].

La croissance du h-BN sur graphène a été étudiée par Heilmann et al. [128] et Mende et al. [129]. Ces études sont importantes afin de mieux comprendre la croissance de h-BN indépendamment de la nature du substrat, et surtout sur d'autres matériaux 2D pour lesquels le couplage est faible en raison de la nature 2D des deux matériaux. Ces travaux formeront les fondements de la croissance hétéro-épitaxiale du h-BN sur graphène sans avoir besoin de recourir à un transfert.

Heilmann et al. [128] ont étudié la croissance du h-BN sur graphène pour des durées et températures variables en utilisant l'épitanie par jets moléculaires assisté par plasma azote. Grâce aux images AFM et une technique de détection du courant tunnel, ils ont montré que la croissance sur graphène est limitée par une désorption à températures élevées et que la nucléation commençait principalement à partir de défauts morphologiques du graphène tels que les rides et les bords des marches. En fixant la température à 850°C et en variant la durée de croissance de 60 à 600 min (figure 1.21), les images AFM ont montré que la croissance de BN débute par une nucléation de nano-particules le long des défauts morphologiques. Après un temps de croissance de 600 min, la surface est recouverte de nano-particules de BN de hauteur  $\sim 12$  nm (figure 1.21-d). Une rugosité de  $\sim 1.5$  nm a été mesurée (voir l'encart dans la figure 1.21-d) et a été attribuée à des joints de grains ou à des rides se formant à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique du graphène et du h-BN.

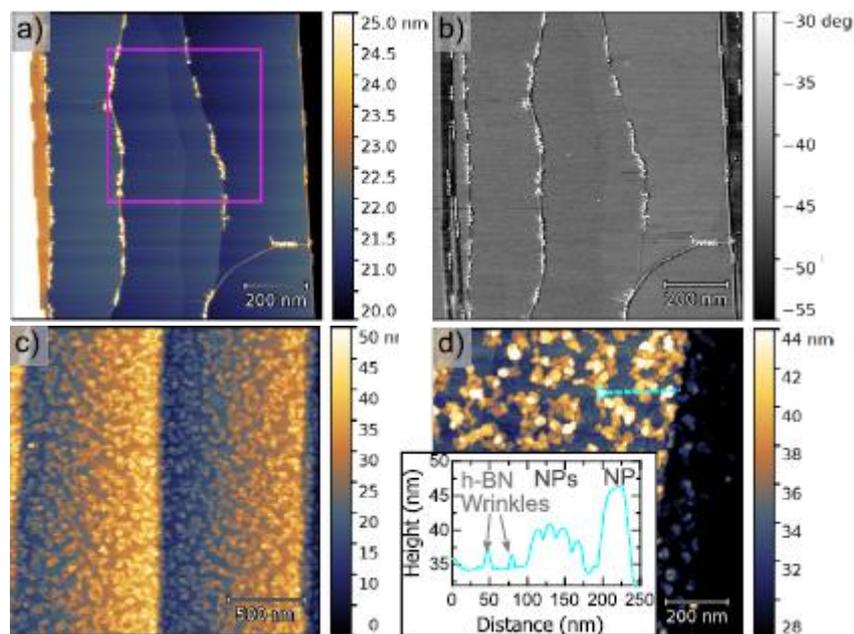


Figure 1.21: (a) Image topographique et (b) image de contraste de phase correspondante pour une croissance de h-BN pendant 60 min à 850°C sur graphène épitanial. (c) Image AFM après croissance pour 600 min. (d) Image AFM avec un plus grand grossissement de la zone (c) avec profil de hauteur le long de la ligne cyan montrant les rides dans les zones entre les îlots h-BN [128].

Une deuxième série d'essais a été réalisée à 630 et à 1000°C. L'abaissement de température de croissance conduit à une couverture complète de la surface du graphène (figure 1.22-a-b)

avec la formation des nano-particules. A 1000°C, une faible couverture de surface  $\sim 11\%$  est obtenue (figure 1.22-c-d), probablement liée à l'augmentation du taux de désorption des adatoms B et N sur la surface. La hauteur des nano-particules est peu affectée par la température, ce qu'ils interprètent comme étant liée au flux direct des sources et non pas à la mobilité des adatoms.

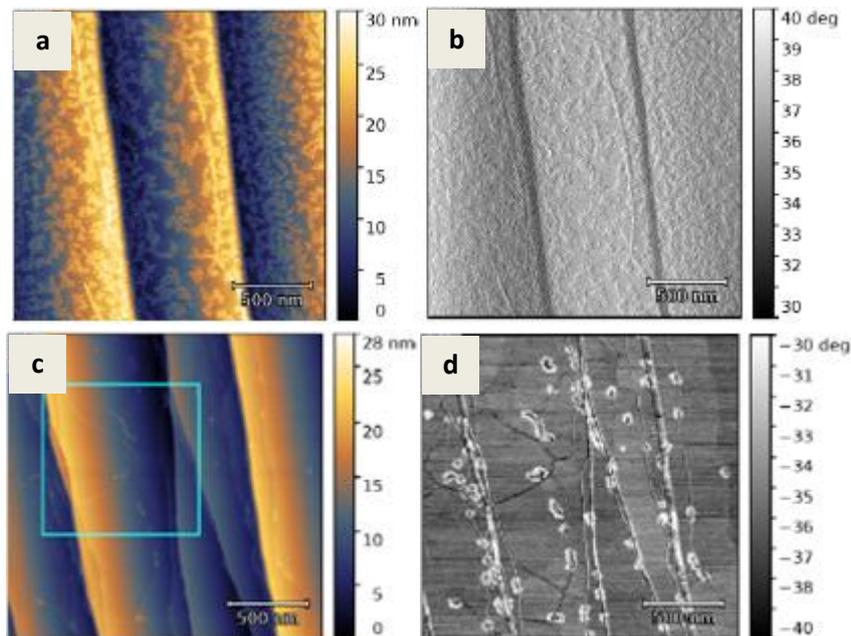
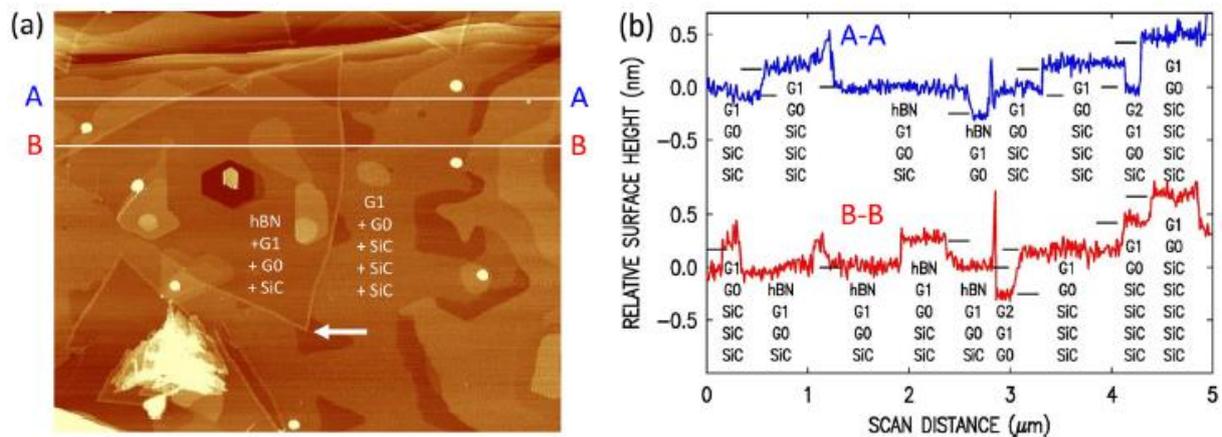


Figure 1.22: (a,c) Images topographiques et (b,d) images de contraste de phase correspondantes pour une croissance de h-BN sur graphène pendant 300 min à 630°C (a) et 1000°C (c) [128].

L'observation du comportement de croissance de h-BN par MBE sur graphène en fonction de la durée de croissance conduit à la conclusion suivante: les nano-particules croissent initialement à partir de défauts ponctuels ou de défauts morphologiques du substrat. Le h-BN se développe latéralement sur le graphène, et des couches supplémentaires de h-BN se développent simultanément et augmentent ainsi la hauteur des nano-particules qui continuent de jouer le rôle de centre de nucléation. Quand la première couche de h-BN est complète, les joints de grains entre domaines deviennent à leur tour des centres de nucléation supplémentaires.

En outre Mende et al. [129] ont étudié la croissance hétéroépitaxiale du h-BN sur graphène épitaxial formé sur SiC(0001). Des îlots de h-BN de dimensions latérales  $\sim 2\mu\text{m}$  ont été formés avec une orientation de  $30^\circ$  par rapport au graphène. Cette observation a surpris les auteurs.

Étant donné le faible désaccord de paramètre de maille (1.8%) entre le h-BN et le graphène, on pourrait s'attendre à ce que le h-BN se développe suivant la même orientation que le graphène. Cependant, récemment Wang et al. [130] ont observé cette même orientation énergétiquement stable pour le h-BN sur graphène. La désorientation de 30° apparaît donc comme un minimum énergétique pour le système. Dans la [figure 1.23](#), les îlots de h-BN sont identifiés par leurs formes triangulaires à bords surélevés indiqués par une flèche dans la [figure 1.23-a](#). D'autres îlots, tels que celui situé dans le coin inférieur gauche de la [figure 1.23-a](#), semblent être constitués par plusieurs couches. Bien que les bords soient légèrement surélevés par rapport au graphène, la surface du h-BN semble être plus profonde que la surface environnante. Ceci est illustré dans la [figure 1.23-b](#) présentant les profils d'épaisseur à deux endroits différents.



**Figure 1.23:** (a) Image AFM 5x5  $\mu\text{m}^2$  après croissance de h-BN à 1100 °C. La flèche indique le coin inférieur d'un îlot h-BN de dimensions 2  $\mu\text{m}$  avec des bords légèrement surélevés. (b) Variation de l'épaisseur en surface le long des lignes A-A et B-B indiquées en (a). Les traits horizontaux noirs indiquent les épaisseurs attendues selon la disposition des plans atomiques s'étendant vers le SiC. G0, G1 et G2 correspondent respectivement à la couche tampon, à la première et à la deuxième couche de graphène [129].

Afin d'associer ces hauteurs de marches aux différents constituants de surface (SiC, graphène et h-BN), Mende et al. sont partis du fait que l'épaisseur d'un plan est 0.25 nm pour SiC, 0.33 nm pour graphène et hBN. Ils ont fait l'hypothèse que les îlots triangulaires contenaient au moins 1 plan de h-BN sur 1 plan de graphène, ce qui a été confirmé par une analyse de réflectivité électronique [129]. Ils ont remarqué qu'il y a généralement moins de plans SiC en dessous des plans de h-BN par rapport à la surface environnante. Cette réduction du nombre de plans de SiC explique le fait que les îlots h-BN dans les images AFM semblent être plus profonds. Par conséquent, ils ont proposé le mécanisme de croissance de h-BN/graphène

suivant: le h-BN substitue d'abord la première couche de graphène en surface (notée G1 dans la [figure 1.23-b](#)). Cette substitution libère des atomes de C, qui forment alors une nouvelle couche de graphène à l'interface entre le graphène existant et le SiC.

Bien que les études mentionnées précédemment présentent des progrès dans la croissance du h-BN, pour l'instant et à ma connaissance, un contrôle d'épaisseur n'est pas maîtrisé. Par comparaison aux autres techniques de croissance, la MBE est très couteuse mais mérite d'être investiguée et ceci pour pouvoir étudier la croissance d'hétérostructures de larges dimensions sous ultravide.

### 1.3.5 Autres techniques de croissance

D'autres voies de synthèse du h-BN ont été étudiées telles que la ségrégation de surface qui repose sur le traitement thermique de substrat incorporant du BN et telles que des méthodes basées sur la pulvérisation.

Des films de h-BN ont été élaborés sur acier inoxydable et sur Ni par ségrégation de surface [\[131-137\]](#). L'acier inoxydable incorporant azote et du bore est recuit sous ultravide, entraînant ainsi la formation de couches de h-BN en surface pendant le refroidissement. En raison de sa dépendance à l'épaisseur du substrat et à la quantité de B et N incorporés, cette méthode aboutit souvent à une couverture de h-BN inférieure à 1ML [\[131, 133-135,137\]](#). Concernant la ségrégation sur Ni dans lequel l'azote est totalement insoluble, le recuit doit se faire dans un environnement riche en azote activé par un effet thermique [\[138\]](#).

Une méthode similaire aux techniques de ségrégation a été utilisée par Suzuki et al. [\[139\]](#). Ils ont recuit une hétérostructure de Ni(Co)/BN amorphe/SiO<sub>2</sub> à 930°C sous vide, et ont détecté la formation du h-BN en surface du film métallique et à l'interface ([figure 1.24](#)). Après 10 minutes de recuit, les pics B1s et N1s sont apparus en XPS, indiquant clairement que les atomes N et B ont diffusé à travers le film métallique de Ni ou de Co.

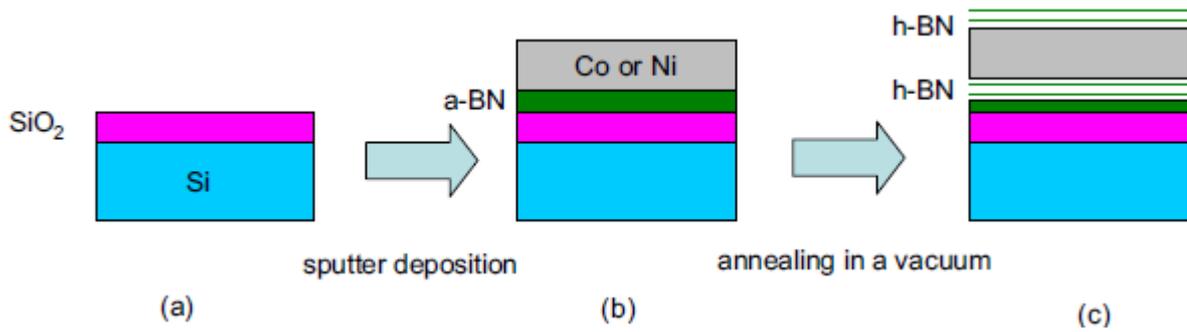


Figure 1.24: Schéma synthétisant la méthode de croissance utilisée: (a) substrat initial, (b) dépôt des films de BN amorphe, Ni ou Co par pulvérisation (c) Formation de films de h-BN en surface et à l'interface [139].

Bien que les atomes de bore et d'azote couvraient principalement toute la surface de Ni (figure 1.25) la distribution d'intensité a été hétérogène. Une faible intensité de B et N est détectée dans les régions centrales des grains de Ni (courbes en pointillés des figures 1.25-b-c). Ceci a conduit les auteurs à supposer que les atomes de B et N diffusent à travers les joints de grains des substrats métalliques. Le mode  $E_{2g}$  à  $\sim 1367 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique du h-BN n'a pas été détecté, peut être en raison de la faible épaisseur des films BN. La nature hexagonale a été confirmé par mesures TEM et par mesures de réflectance UV montrant la présence de pics à 6,3 eV. Les mesures TEM ont montré que la cristallinité du h-BN était bien meilleure à l'interface qu'en surface du Ni ou du Co.

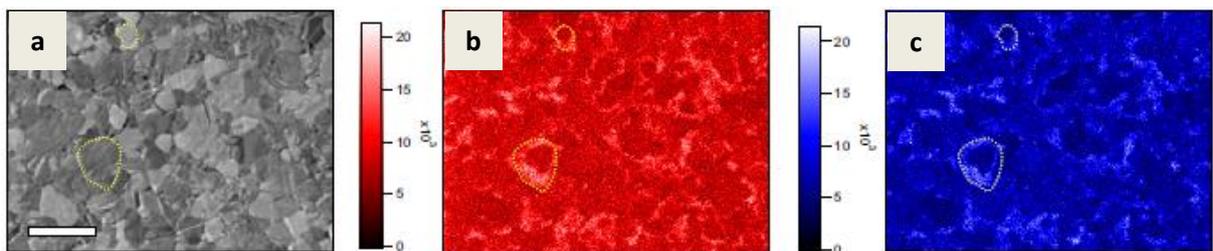


Figure 1.25: (a) image SEM d'un échantillon de Ni après recuit de 30 min. (b,c): carte Auger respective de B (KLL) et N (KLL) du même échantillon qu'en (a). Deux exemples de grains de Ni sont indiqués par des lignes pointillées. Barre d'échelle: 5  $\mu\text{m}$ . [139].

Le dépôt laser pulsé (PLD *Pulsed Laser Deposition*) a été étudié comme technique de synthèse de h-BN. Pour générer les flux d'atomes de bore et d'azote, le principe de cette technique repose sur l'échauffement d'une cible en nitrure de bore amorphe par une impulsion de faisceau laser (figure 1.26).

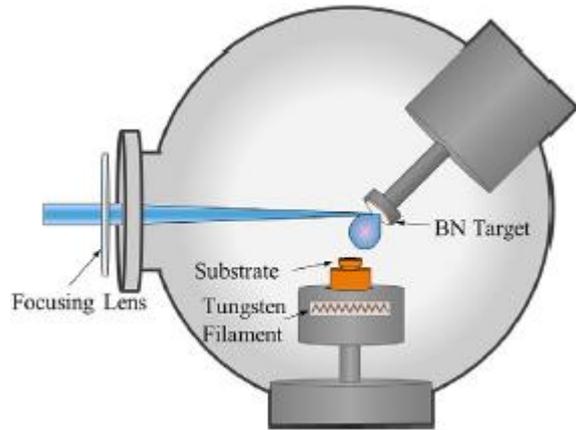


Figure 1.26: Schéma de la configuration PLD [141].

Cette technique s'est avérée efficace pour la croissance de films de nitrure de bore de différentes orientations cristallines comprenant des phases hexagonale et cubique [140] à des températures relativement inférieures à celle requise par les méthodes de croissance traditionnelles. Par exemple, Galvin et al. [141] ont montré la croissance de h-BN à 700°C. L'analyse des films après dépôt a révélé une croissance épitaxiale sur HOPG résultant en un film polycristallin de h-BN et une croissance de BN amorphe a-BN sur saphir, avec des épaisseurs de 1,5 et 2 nm respectivement (figure 1.27). La détection des  $\pi$  plasmons en XPS et d'un pic à  $1362\text{ cm}^{-1}$  en Raman montre l'obtention de h-BN sur HOPG, bien que le pic observé puisse également être attribué au pic D du graphite. Ceci suggérerait que la croissance est de type épitaxiale sur HOPG [141].

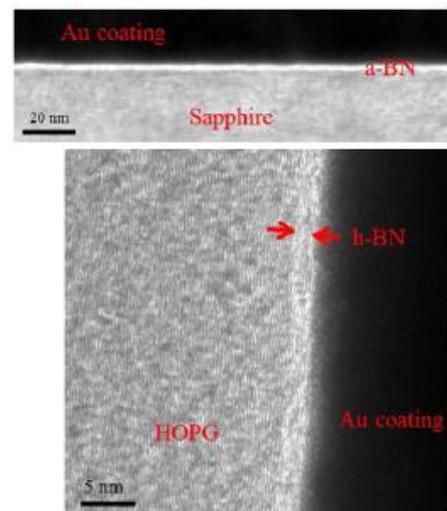


Figure 1.27: image TEM en coupe transversale du BN sur saphir (0001) (a) et du h-BN poly-cristallin sur HOPG (b) [141].

Enfin, quelques rares travaux mentionnent d'autres techniques de synthèse pour faire croître du h-BN, que ce soit par dépôt assisté par un faisceau ionique [142] ou par pulvérisation cathodique [143]. Meyer et al. ont montré que l'on pouvait amincir un film de h-BN par irradiation électronique à haute énergie dans un microscope électronique en transmission [144]. D'autres travaux ont étudié la gravure de nanotubes de BN [145-146].

## 1.4 Traitement de surfaces et orientation de h-BN

Des études axées sur l'optimisation des conditions de préparation des substrats ont été réalisées afin de favoriser la croissance de h-BN de bonne qualité. Il est connu que la morphologie des surfaces joue un rôle important pour limiter la densité initiale des points de nucléation et engendrer une croissance de h-BN monocristallin de grande taille. Une grande rugosité de surface ainsi que la présence d'une densité de joints de grains élevée sont susceptibles de réduire la qualité et les dimensions du h-BN. Par exemple, Wang et al. [147] se sont focalisés sur le recuit initial des feuilles de Cu afin d'augmenter la taille des grains et de réduire leur rugosité de surface.

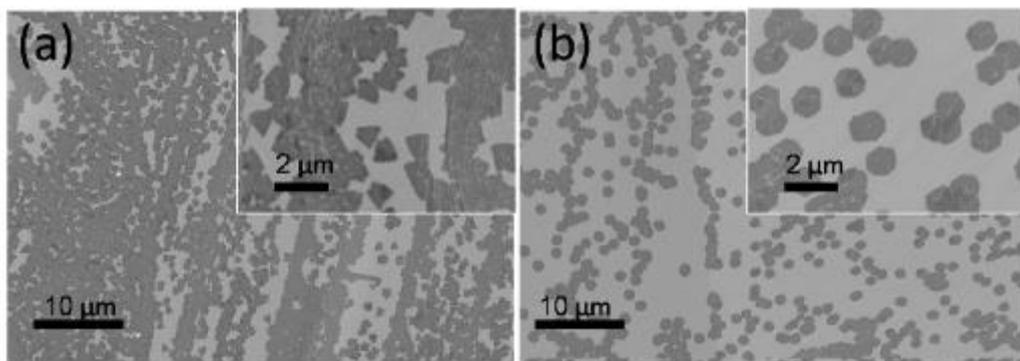


Figure 1.28: (a) et (b): Images SEM montrant l'effet de polissage. En (a) des domaines triangulaires avec une taille moyenne de  $0,40 \mu\text{m}$  sur du Cu non poli. En (b) des domaines hexagonaux (taille moyenne de  $0,81 \mu\text{m}$ ) sont observés après polissage initial du Cu [148].

Toujours dans le but de minimiser les points de nucléation, Tay et al. [148] ont procédé à un électro-polissage initial pour diminuer la densité de nucléation (figure 1.28). Ils ont ainsi remarqué la transformation des domaines de BN en îlots hexagonaux. La largeur à mi-hauteur du pic Raman détecté sur ces grains a été réduite de  $22,74 \text{ cm}^{-1}$  à  $19,31 \text{ cm}^{-1}$  après polissage, observation interprétée comme résultant d'une meilleure cristallinité. Ils ont associé l'augmentation de la taille des grains à 2 facteurs, l'électro-polissage et l'oxydation de surface car l'électrolyte utilisée était l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Le polissage améliore la rugosité et diminue l'impact des défauts en surface susceptibles d'agir comme sites de nucléation, entraînant une réduction de la nucléation favorisant ainsi la formation de h-BN de plus large dimension. Par analogie au cas du graphène, l'oxydation de la surface de Cu faciliterait la décomposition de la borazane [149] et favoriserait la mobilité des atomes de bore.

Tout comme les techniques de CVD, Zhongguang Xu et al. [150] se sont focalisés sur le polissage du Co afin d'optimiser la croissance de h-BN par MBE. Sur une zone scannée de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , la rugosité après polissage a été réduite de 231 nm à 11 nm. Les figures 1.29-a-d présentent les images SEM obtenues après croissance à 850°C sur un échantillon non poli (échantillon a) et sur trois autres après polissage (b, c et d). Les îlots h-BN sur substrats Co polis sont plus uniformes en taille et en épaisseur par comparaison à ceux obtenus sur Co non poli (figure 1.29-a). La formation de multicouches sur les îlots de h-BN (comme dans l'encart de la figure 1.29-a) a été associée à des défauts positionnés au centre ou sur les bords de grains. Ces défauts induiraient des contraintes au centre de la monocouche existante, favorisant la croissance d'un deuxième plan au-dessus de celle-ci [151].

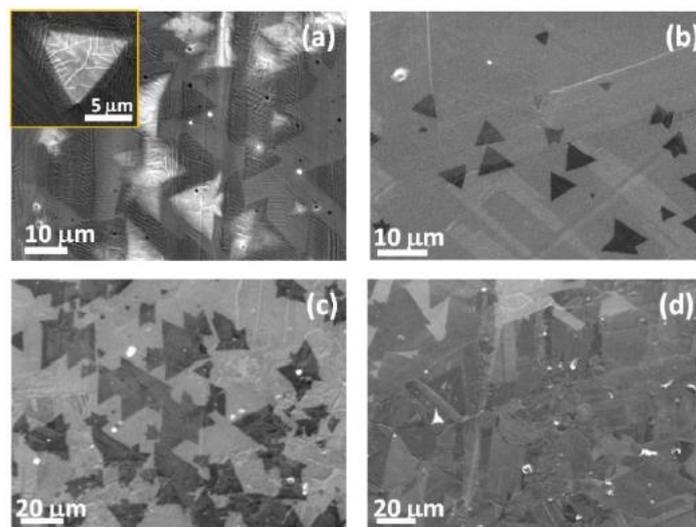


Figure 1.29: Images SEM de films de h-BN sur (a) feuille non polie et sur (b, c et d) des feuilles polies. La durée de croissance de BN a été respectivement de 900, 450, 900 et 1800 s dans a, b, c et d [150].

Il est fréquemment observé que l'orientation des îlots h-BN est aléatoire (figure 1.29-a-b), ce qui traduit la faible interaction avec le substrat. L'utilisation de substrats monocristallins peut entraîner des îlots orientés plus régulièrement comme sur Ni(111) [152-153] et sur Rh(111) [154]. Bien qu'il soit prédit que les domaines h-

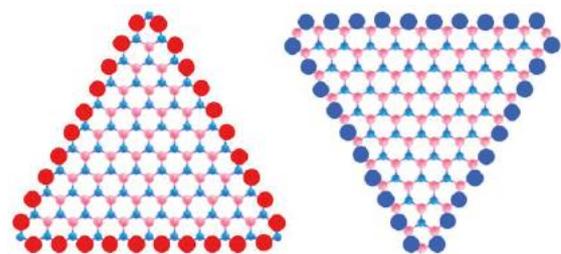


Figure 1.30: De gauche à droite: Géométries des structures h-BN triangulaires à terminaison de bore et d'azote [155].

BN triangulaires sont énergétiquement favorisés et que leur terminaison dépend de la

richesse de l'atmosphère en azote ou en bore [155] (figure 1.30), des formes variées (triangles tronqués, à bords convexes) ont été obtenues [156]. Stehle et al. [156] ont constaté que cette variété de géométries dépend notamment de la distance substrat-source dans un réacteur CVD, ce qui se traduit physiquement par une variation du rapport B/N du fait d'interactions entre précurseurs. Plusieurs travaux théoriques ont étudié ces variations de morphologie. Dans un environnement riche en azote, l'énergie de nucléation des bords azotés est plus grande que celle des bords à terminaison de bore. La vitesse de croissance des bords N diminue, transformant ainsi les îlots h-BN en triangles à terminaison N. Dans des conditions riches en B, les formes BN peuvent évoluer vers des triangles tronqués ou des hexagones avec des arêtes supplémentaires terminées alternativement par des atomes de bore et d'azote [157].

# Références Bibliographiques

- [1] Burcu Ertug, *Powder Preparation, Properties and Industrial Applications of Hexagonal Boron Nitride*, Sintering Applications, Chapter 2, IntechOpen, (2013).
- [2] Jens Eichler et al., *Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications*, Journal of the European Ceramic Society, 28, 1105, (2008).
- [3] Kenji Watanabe et al., *Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and Its Application*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 8, 977, (2011).
- [4] M.I. Petrescu et al., *Structure and properties modifications in boron nitride. Part I: Direct polymorphic transformations mechanisms*, U.P.B. Sci. Bull., B, 69, 1454, (2007).
- [5] Amir Pakdel et al., *Low-dimensional boron nitride nanomaterials*, materialstoday, 15, 256, (2012).
- [6] K.S. Novoselov et al., *Two-dimensional atomic crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci., 102, (2005) 10451, (2005).
- [7] Nasreen G. Chopra et al., *Boron Nitride Nanotubes*, Science, 269, 966, (1995).
- [8] Stéphan O. et al., *Formation of small single-layer and nested BN cages under electron irradiation of nanotubes and bulk material*, Applied Physics A, 67, 107, (1998).
- [9] D. Golberg et al., *Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation*, Appl. Phys. Lett., 73, 2441, (1998).
- [10] Majharul Haque Khan et al., *Few-atomic-layered hexagonal boron nitride: CVD growth, characterization, and applications*, Materials Today, 20, 611, (2017).
- [11] Oded Hod, *Graphite and Hexagonal Boron-Nitride have the Same Interlayer Distance. Why?*, J.Chem.Theory Comput., 8, 1360, (2012).
- [12] W. Paszkowicz et al., *Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10-297.5 K temperature range*, Appl. Phys. A, 75, 431, (2002).
- [13] Monica Pozzo et al., *Thermal Expansion of Supported and Freestanding Graphene: Lattice Constant versus Interatomic Distance*, Phys. Rev. Lett., 106, 135501, (2011).
- [14] J. D. Bernal, *The structure of graphite*, Proc. R. Soc. A, 106, 749, (1924).
- [15] Jamie H. Warner et al., *Atomic Resolution Imaging and Topography of Boron Nitride Sheets Produced by Chemical Exfoliation*, ACS Nano, 4, 1299, (2010).
- [16] Robert T.Paine et al., *Synthetic Routes to Boron Nitride*, Chem. Rev., 90, 73, (1990).
- [17] R. S. Pease et al., *Crystal Structure of Boron Nitride*, Nature, 165, 722, (1950).

- [18] Nasim Alem et al., *Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy*, Phys. Rev. B, 80, 155425, (2009).
- [19] S Matt Gilbert et al., *Alternative stacking sequences in hexagonal boron nitride*, 2D Mater., 6, 021006, (2019).
- [20] Yi Lin et al., *Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene*, Nanoscale, 4, 6908, (2012).
- [21] Nasim Alem et al., *Subangstrom Edge Relaxations Probed by Electron Microscopy in Hexagonal Boron Nitride*, Phys. Rev. Lett., 109, 205502, (2012).
- [22] L. Boldrin et al., *Effective mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets*, Nanotechnology, 22, 505702, (2011).
- [23] S.A. Lee et al., *Surface Brillouin Scattering from Graphite*, Phys. Stat. Sol., 157, K83, (1990).
- [24] J.F. Green et al., *The electronic contribution to the c-axis elastic constants of hexagonal crystals*, Phys. Rev. B, 11, 3935, (1975).
- [25] J.F. Green et al., *Theoretical elastic behavior for hexagonal boron nitride*, J. Chem. Phys., 64, 656, (1976).
- [26] R. Ramani et al., *Long Optical Vibrations and Elastic Constants of Hexagonal Boron Nitride*, Phys. Stat. Sol. B, 86, 759, (1978).
- [27] L. Ducleaux et al., *Structure and low-temperature thermal conductivity of pyrolytic boron nitride*, Phys. Rev. B, 46, 3362, (1992).
- [28] Alexey Bosak et al., *Elasticity of hexagonal boron nitride: inelastic x-ray scattering measurements*, Phys. Rev. B, 73, 041402, (2006).
- [29] Konstantin N. Kudin et al., *C<sub>2</sub>F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations*, Phys. Rev. B, 64, 235406, (2001).
- [30] Nobuko Ohba et al., *First-principles study on structural, dielectric, and dynamical properties for three BN polytypes*, Phys. Rev. B, 63, 115207, (2008).
- [31] J.F. Green et al., *Theoretical elastic behavior for hexagonal boron nitride*, J. Chem. Phys., 64, 656, (1976).
- [32] Qing Peng et al., *Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: ab initio study*, Comput. Mater. Sci., 56, 11, (2011).
- [33] M. Mirnezhad et al., *Mechanical properties of multilayer boron nitride with different stacking orders*, Superlattices and Microstructures, 53, 223, (2013).
- [34] Bohayra Mortazavi et al., *Investigation of tensile response and thermal conductivity of boron-nitride nanosheets using molecular dynamics simulations*, Physica E, 44, 1846, (2012).

- [35] Shijun Zhao et al., *Mechanical properties of hybrid graphene and hexagonal boron nitride sheets as revealed by molecular dynamic simulations*, J. Phys. D: Appl. Phys., 46, 135303, (2013).
- [36] Tongwei Han et al., *Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets*, J. Phys. D: Appl. Phys., 47, 025303, (2014).
- [37] Chun Li et al., *Thickness-dependent bending modulus of hexagonal boron nitride nanosheets*, Nanotechnology, 20, 385707, (2009).
- [38] J.F. Green et al., *Theoretical elastic behavior for hexagonal boron nitride*, J. Chem. Phys., 64, 656, (1976).
- [39] T. Wittkowski et al., *Elastic properties of thin h-BN films investigated by Brillouin light scattering*, Thin Solid Films, 353, 137, (1999).
- [40] Siby Thomas et al., *Directional anisotropy, finite size effect and elastic properties of hexagonal boron nitride*, J. Phys.: Condens. Matter, 28, 295302, (2016).
- [41] Simpson, A.; Stuckes, A. D. J. Phys.: Part C, Solids 1971, 4, 1710.
- [42] E.K. Sichel et al., *Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride*, Phys.Rev. B, 13, 4607, (1976).
- [43] Alexander A. Balandin et al., *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Lett., 8, 902, (2008).
- [44] Jae-Ung Lee et al., *Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy*, Phys. Rev. B, 83, 081419, (2011).
- [45] Weiwei Cai et al., *Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition*, Nano Lett., 10, 1645, (2010).
- [46] Haiqing Zhou et al., *High thermal conductivity of suspended few-layer hexagonal boron nitride sheets*, Nano Res., 7, 1232, (2014).
- [47] Insun Jo et al., *Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few-Layer Hexagonal Boron Nitride*, Nano Lett., 13, 550, (2013).
- [48] L. Lindsay et al., *Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B, 84, 155421, (2011).
- [49] Chengru Wang et al., *Superior thermal conductivity in suspended bilayer hexagonal boron nitride*, Scientific Reports, 6, 25334, (2016).
- [50] C.L. Tsai et al., *Molecular beam epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ni(111) substrate*, Journal of Crystal Growth, 311, 3054, (2009).
- [51] C. Sevik, *Assessment on lattice thermal properties of two-dimensional honeycomb structures: Graphene, h-BN, h-MoS<sub>2</sub>, and h-MoSe<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B, 89, 035422, (2014).

- [52] Kenji Watanabe et al., *Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*, Nat. Mater., 3, 404 (2004).
- [53] Kenji Watanabe et al., *Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride*, Nat. Photonics, 3, 591 (2009).
- [54] A. Zunger et al., *Optical properties of hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B, 13, 5560, (1976).
- [55] D. A. Evans et al., *Determination of the optical band-gap energy of cubic and hexagonal boron nitride using luminescence excitation spectroscopy*, J. Phys. Condens. Matter, 20, 075233, (2008).
- [56] Yong-Nian Xu et al., *Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures*, Phys. Rev. B, 44, 7787, (1991).
- [57] X. Blasé et al., *Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems*, Phys. Rev. B, 51, 6868, (1995).
- [58] B. Arnaud et al., *Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. Lett., 96, 026402, (2006).
- [59] R. J. Elliott, *Intensity of Optical Absorption by Excitons*, Phys. Rev., 108, 1384, (1957).
- [60] Kenji Watanabe et al., *Jahn-Teller effect on exciton states in hexagonal boron nitride single crystal*, Phys. Rev. B, 79, 193104, (2009).
- [61] G. Cassabois et al., *Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor*, Nat. Photonics, 10, 262, (2016).
- [62] Léonard Schué et al., *Bright Luminescence from Indirect and Strongly Bound Excitons in h-BN*, Phys. Rev. Lett., 122, 067401, (2019)
- [63] C. Elias et al., *Direct band-gap crossover in epitaxial monolayer boron nitride*, Nature Communications, 10, 2639, (2019).
- [64] Fulvio Paleari et al., *Excitons in few-layer hexagonal boron nitride: Davydov splitting and surface localization*, 2D Mater., 5, 045017, (2018)
- [65] M. N. Huda et al., *h-BN monolayer adsorption on the Ni(111) surface: A density functional study*, Phys. Rev. B, 74, 075418, (2006).
- [66] A. B. Preobrajenski et al., *Adsorption-induced gap states of h-BN on metal surfaces*, Phys. Rev. B, 77, 085421 (2008).
- [67] A.B. Preobrajenski et al., *Monolayer of h-BN chemisorbed on Cu(111) and Ni(111): The role of the transition metal 3d states*, Surface Science, 582, 21, (2005).
- [68] Lu Hua Li et al., *Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets*, ACS Nano, 8, 1457, (2014).

- [69] R. Haubner et al., *High Performance Non-Oxide Ceramics II, chapter: Boron Nitrides – Properties, Synthesis and Applications*, Springer, (2002).
- [70] Zheng Liu et al., *Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride*, Nature Communications, 4, 2541, (2013).
- [71] D. Pacilé et al., *The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes*, Appl. Phys. Lett., 92, 133107, (2008).
- [72] Changgu Lee et al., *Frictional characteristics of atomically thin sheets*, Science, 328, 76, (2010).
- [73] Roman V. Gorbachev et al., *Boron Nitride Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures*, Small, 2011, 7, 465.
- [74] C. R. Dean et al., *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*, Nat. Nanotechnol., 5, 722, (2010).
- [75] Masa Ishigami et al., *Atomic structure of graphene on SiO<sub>2</sub>*, Nano Lett., 7, 1643, (2007).
- [76] X. Hong et al., *The quantum scattering time and its implications on scattering sources in graphene*, Phys. Rev. B, 80, 241415, (2009).
- [77] J. Martin et al., *Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*, Nature Phys., 4, 144, (2008).
- [78] M. I. Katsnelson et al., *Electron scattering on microscopic corrugations in graphene*, Phil. Trans. R. Soc. A, 366, 195, (2008).
- [79] S. V. Morozov et al., *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer*, Phys. Rev. Lett., 100, 016602, (2008).
- [80] S. Fratini et al., *Substrate-limited electron dynamics in graphene*, Phys. Rev. B, 77, 195415, (2008).
- [81] Jian-Hao Chen et al., *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>*, Nature Nanotech. 3, 206, (2008).
- [82] Tsuneya Ando, *Screening effect and impurity scattering in monolayer graphene*, J. Phys. Soc. Jpn, 75, 074716, (2006).
- [83] Kentaro Nomura et al., *Quantum transport of massless dirac fermions*, Phys. Rev. Lett., 98, 076602, (2007).
- [84] E. H. Hwang et al., *Carrier transport in two-dimensional graphene layers*, Phys. Rev. Lett., 98, 186806, (2007).
- [85] E. H. Hwang et al., *Carrier transport in two-dimensional graphene layers*, Phys. Rev. Lett., 98, 186806, (2007).
- [86] K. L. Marsh et al., *Co-solvent exfoliation and suspension of hexagonal boron nitride*, Chem. Commun., 51, 187, (2015).

- [87] Wei-Qiang Han et al., *Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets*, Appl. Phys. Lett., 93, 223103, (2008).
- [88] Yan Wang et al., *Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole*, J. Mater. Chem., 21, 11371, (2011).
- [89] Jonathan N. Coleman et al., *Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials*, Science, 331, 568, (2011).
- [90] Yi Lin et al., *Aqueous Dispersions of Few-Layered and Monolayered Hexagonal Boron Nitride Nanosheets from Sonication-Assisted Hydrolysis: Critical Role of Water*, J. Phys. Chem. C, 115, 2679, (2011).
- [91] Yagang Yao et al., *Large-scale production of two-dimensional nanosheets*, J. Mater. Chem., 22, 13494, (2012).
- [92] Lu Hua Li et al., *Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling*, J. Mater. Chem., 21, 11862, (2011).
- [93] Jie Bao et al., *Synthesis and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride in electronics manufacturing*, Electron. Mater. Lett., 12, 1, (2016).
- [94] Ariel Ismach et al., *Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films*, ACS Nano, 6, 6378, (2012).
- [95] W. Auwärter et al., *XPD and STM investigation of hexagonal boron nitride on Ni(111)*, Surf. Sci., 429, 229, (1999).
- [96] Roland Yingjie Tay et al., *A systematic study of the atmospheric pressure growth of large-area hexagonal crystalline boron nitride film*, J. Mater. Chem. C, 2, 1650, (2014).
- [97] W. Auwärter et al., *Synthesis of One Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine (ClBNH)<sub>3</sub>*, Chem. Mater., 16, 343, (2004).
- [98] G. Constantet et al., *Preparation and characterization of thin protective films in silica tubes by thermal decomposition of hexachloroborazine*, J. Less-Common Met., 82, 113, (1981).
- [99] Samuel Frueh et al., *Pyrolytic Decomposition of Ammonia Borane to Boron Nitride*, Inorg. Chem., 50, 783, (2011).
- [100] F. Baitalow et al., *Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods*, Thermochim. Acta, 391, 159, (2002).
- [101] M. G. Hu et al., *The thermal decomposition of ammonia borane*, Thermochim. Acta, 23, 249, (1978).
- [102] M. C. L. Gerry et al., *The Infrared Spectrum of Gaseous Aminoborane, H<sub>2</sub>N=BH<sub>2</sub>: Location of the Fundamentals and Rotational Structure in the 4<sup>1</sup><sub>0</sub> Band (BN Stretching Vibration at 1337 cm<sup>-1</sup>)*, J. Mol. Spectrosc., 110, 153, (1985).
- [103] Frank Muller et al., *Symmetry versus Commensurability: Epitaxial Growth of Hexagonal Boron Nitride on Pt(111) From B-Trichloroborazine(ClBNH)<sub>3</sub>*, Chem. Mater., 17, 3464, (2005).

- [104] Carlo M. Orofeo et al., *Growth and low-energy electron microscopy characterization of monolayer hexagonal boron nitride on epitaxial cobalt*, Nano Research, 6, 335, (2013).
- [105] Fabrizio Orlando et al., *Growth of Hexagonal Boron Nitride on Ir(111)*, J. Phys. Chem. C, 116, 157, (2012).
- [106] M. Morscher et al., *Formation of single layer h-BN on Pd(111)*, Surf. Sci., 600, 3280, (2006).
- [107] Robert S. Weatherup et al., *On the Mechanisms of Ni-Catalysed Graphene Chemical Vapour Deposition*, ChemPhysChem, 13, 2544, (2012).
- [108] Piran R. Kidambi et al., *Observing Graphene Grow: Catalyst–Graphene Interactions during Scalable Graphene Growth on Polycrystalline Copper*, Nano Lett., 2013, 13, 4769, (2013).
- [109] Xuesong Li et al., *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science, 324, 1312, (2009).
- [110] Piran R. Kidambi et al., *In Situ Observations during Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Boron Nitride on Polycrystalline Copper*, Chem. Mater., 26, 6380, (2014).
- [111] J.R. Arthur, *Interaction of Ga and As<sub>2</sub> Molecular Beams with GaAs Surfaces*, J. Appl. Phys., 39, 4032, (1968).
- [112] Ki Kang Kim et al., *Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition*, Nano Lett., 12, 161, (2012).
- [113] A. Nagashima et al., *Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni(111) surface*, Phys. Rev. B, 51, 4606, (1995).
- [114] A. B. Preobrajenski et al., *Ni 3d–BN  $\pi$  hybridization at the h-BN/Ni(111) interface observed with core-level spectroscopies*, Phys. Rev. B, 70, 165404, (2004).
- [115] Martina Corso et al., *Boron Nitride Nanomesh*, Science, 303, 217, (2004).
- [116] Thomas Brugger et al., *Nanotexture Switching of Single-Layer Hexagonal Boron Nitride on Rhodium by Intercalation of Hydrogen Atoms*, Angew. Chem., Int. Ed., 49, 6120, (2010).
- [117] Justin C. Koepke et al., *Role of pressure in the growth of hexagonal boron nitride thin films from ammonia-borane*, Chem. Mater., 28, 4169, (2016).
- [118] Ashley L. Gibb et al., *Atomic Resolution Imaging of Grain Boundary Defects in Monolayer Chemical Vapor Deposition-Grown Hexagonal Boron Nitride*, J. Am. Chem. Soc., 135, 6758, (2013).
- [119] Michael S. Bresnehan et al., *Impact of Copper Overpressure on the Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Atomic Layers*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 16755, (2014).
- [120] Jaehyun Han et al., *Synthesis of Wafer-Scale Hexagonal Boron Nitride Monolayers Free of Aminoborane Nanoparticles by Chemical Vapor Deposition*, Nanotechnology, 25, 145604, (2014).

- [121] Ji-Hoon Park et al., *Large-Area Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Pt Foil*, ACS Nano, 8, 8520, (2014).
- [122] Peter Sutter et al., *Chemical Vapor Deposition and Etching of High-Quality Monolayer Hexagonal Boron Nitride Films*, ACS Nano, 5, 7303 (2011).
- [123] Yasuyuki Kobayashi et al., *Optical band gap of h-BN epitaxial film grown on c-plane sapphire substrate*, Phys. Status Solidi C, 7, 1906, (2010).
- [124] V. K. Gupta et al., *Molecular beam epitaxy growth of boron-containing nitrides*, J. Vac. Sci. Technol. B, 17, 1246, (1999).
- [125] M. Mesrine et al., *Efficiency of NH<sub>3</sub> as nitrogen source for GaN molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett., 72, 350, (1998).
- [126] S. Nakhaie et al., *Synthesis of atomically thin hexagonal boron nitride films on nickel foils by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett., 106, 213108, (2015).
- [127] R. S. Pease, *An X-ray Study of Boron Nitride*, Acta Cryst., 5, 356, (1952).
- [128] M. Heilmann et al., *Defect mediated van der Waals epitaxy of hexagonal boron nitride on graphene*, 2D Mater., 5, 025004, (2018).
- [129] Patrick C. Mende et al., *Substitutional mechanism for growth of hexagonal boron nitride on epitaxial graphene*, App. Phys. Lett., 113, 031605 (2018)
- [130] Duoming Wang et al., *Thermally Induced Graphene Rotation on Hexagonal Boron Nitride*, Phys. Rev. Lett., 116, 126101, (2016).
- [131] R. H. Stulen et al., *Surface segregation of boron in nitrogen-strengthened stainless steel*, J. Vac. Sci. Technol., 16, 940, (1979).
- [132] K. Yoshihara et al., *Surface precipitation of boron nitride on the surface of type 304 stainless steels doped with nitrogen, boron, and cerium*, J. Vac. Sci. Technol. A, 3, 1804, (1985).
- [133] D. Fujita et al., *Characterization and thermal desorption spectroscopy study on a new, low outgassing material surface for improved ultrahigh vacuum uses*, J. Vac. Sci. Technol. A, 6, 230, (1988).
- [134] D. Fujita et al., *A new model of surface precipitation of boron nitride on an austenitic stainless steel and its outgassing nature*, Thin Solid Films, 181, 267, (1989).
- [135] Y. Minami et al., *Effect of some elements and temperature on the surface segregation of boron nitride*, J. Vac. Sci. Technol. A, 7, 1585, (1989).
- [136] C.A. Long et al., *The formation of boron nitride on Fe-37Ni alloy*, Appl. Surf. Sci., 59, 207, (1992).
- [137] Mingsheng Xu et al., *Formation of monolayer and few-layer hexagonal boron nitride nanosheets via surface segregation*, Nanoscale, 3, 2854, (2011).

- [138] P.C. Yang et al., *The formation of epitaxial hexagonal boron nitride on nickel substrates*, J. Electron. Mater., 34, 1558, (2005)
- [139] Satoru Suzuki et al., *Growth of atomically thin hexagonal boron nitride films by diffusion through a metal film and precipitation*, J. Phys. D: Appl. Phys., 45, 385304, (2012).
- [140] N. Acacia et al., *Pulsed laser deposition of boron nitride thin films*, Radiat. Eff. Defects Solids, 163, 293, (2008).
- [141] Nicholas R. Glavin et al., *Synthesis of few-layer, large area hexagonal-boron nitride by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films, 572, 245, (2014).
- [142] Deng Jin-Xiang et al., *Optical properties of hexagonal boron nitride thin films deposited by radio frequency bias magnetron sputtering*, Chin. Phys. B, 18, 4013, (2009).
- [143] P. Sutter et al., *Scalable Synthesis of Uniform Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Dielectric Films*, Nano Lett., 13, 276, (2013).
- [144] Jannik C. Meyer et al., *Selective Sputtering and Atomic Resolution Imaging of Atomically Thin Boron Nitride Membranes*, Nano Lett., 9, 2683, (2009).
- [145] Haibo Zeng et al., *“White Graphenes”: Boron Nitride Nanoribbons via Boron Nitride Nanotube Unwrapping*, Nano Lett., 10, 5049, (2010).
- [146] Kris J. Erickson et al., *Longitudinal Splitting of Boron Nitride Nanotubes for the Facile Synthesis of High Quality Boron Nitride Nanoribbons*, Nano Lett., 11, 3221, (2011).
- [147] Lifeng Wang et al., *Monolayer hexagonal boron nitride films with large domain size and clean interface for enhancing the mobility of graphene-based field-effect transistors*, Adv. Mater., 26, 1559, (2014).
- [148] Roland Yingjie Tay et al., *Growth of large single-crystalline two-dimensional boron nitride hexagons on electropolished copper*, Nano Lett., 14, 839, (2014).
- [149] Yufeng Hao et al., *The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper*, Science, 342, 720, (2013).
- [150] Zhongguang Xu, *Growth of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers and Graphene/Hexagonal Boron Nitride Heterostructures by Molecular Beam Epitaxy*, PhD thesis, University of California Riverside, (2016).
- [151] Majharul Haque Khan et al., *Synthesis of Large and Few Atomic Layers of Hexagonal Boron Nitride on Melted Copper*, Sci. Rep., 5, 7743, (2015).
- [152] W. Auwärter et al., *Defect lines and two-domain structure of hexagonal boron nitride films on Ni(111)*, Surf. Sci., 545, L735, (2003).
- [153] W. Auwärter et al., *Synthesis of One Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine (CIBNH)<sub>3</sub>*, Chem. Mater., 16, 343, (2004).
- [154] Guocai Dong et al., *How Boron Nitride Forms a Regular Nanomesh on Rh(111)*, Phys. Rev. Lett., 104, 096102, (2010).

[155] Yuanyue Liu et al., *BN White Graphene with “Colorful” Edges: The Energies and Morphology*, Nano Lett., 11, 3113, (2011).

[156] Yijing Stehle et al., *Synthesis of hexagonal boron nitride monolayer: control of nucleation and crystal morphology*, Chem. Mater., 27, 8041, (2015).

[157] Zhuhua Zhang et al., *Growth mechanism and morphology of hexagonal boron nitride*, Nano Lett., 16, 1398, (2016).



*Chapitre 2*  
*Procédures expérimentales*

# Table des matières

<b>Chapitre 2: Procédures expérimentales</b> .....	<b>52</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>52</b>
2.1 Bâti de croissance MBE .....	52
2.1.1 Chambre de croissance.....	54
2.1.2 La cellule plasma azote RF .....	55
2.1.3 La borazine.....	57
2.2 Spectroscopie de photoélectrons .....	58
2.2.1 Principe général de fonctionnement.....	58
2.2.2 Détails expérimentaux.....	60
2.2.3 Quantification des spectres XPS .....	62
2.2.4 Ligne de faisceau Antares à Soleil.....	68
2.3 Techniques d'imagerie de surface .....	69
2.3.1 Microscopie électronique à balayage.....	69
2.3.2 EBSD.....	70
2.3.3 Microscopie à force atomique.....	71
2.3.4 ToF-SIMS .....	73
2.4 Spectroscopie optique .....	74
2.4.1 Spectroscopie Raman .....	74
2.4.2 Cathodoluminescence .....	76
2.5 Préparation des échantillons .....	77
2.5.1 Préparation des substrats.....	77
2.5.2 Transfert par gravure chimique .....	78
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>79</b>

## Chapitre 2 – Procédures expérimentales

Mon travail durant ces années de thèse a été axé sur deux parties, 1) la synthèse du BN par MBE et 2) la caractérisation des échantillons. Si tous les échantillons ont été préparés à l'IEMN, nous avons été amenés à utiliser des techniques disponibles à l'IEMN ou ailleurs, dans certains cas en collaboration avec d'autres collègues afin de mieux comprendre les propriétés des matériaux fabriqués.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les détails expérimentaux de la technique de synthèse et des méthodes d'analyse utilisées. Les deux premières parties sont consacrées au bâti de croissance MBE et aux mesures de photoémission, qui ont constituées une part essentielle de mon travail de thèse. Les différentes techniques d'imagerie de surface et de mesures des propriétés optiques sont ensuite présentées. La préparation des échantillons est détaillée dans une dernière partie.

### 2.1 Bâti de croissance MBE

Nous avons utilisé un bâti de MBE précédemment dévolu à l'élaboration de graphène, auquel ont été récemment ajoutées des cellules de bore et d'azote. Ce bâti ([Figure 2.1](#)) est composé de quatre chambres connectées, le passage de l'échantillon d'une chambre à l'autre se fait par l'intermédiaire de cannes de transfert magnétiques. La chambre principale est dédiée à la croissance ([Figure 2.1](#)) elle comprend le four, une cellule de borazine, de bore et d'azote (plasma RF), mais aussi d'autres cellules (carbone et silicium) utilisées pour faire croître du graphène sur SiC. La chambre d'analyse ([Figure 2.1](#)) est équipée d'un système LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) permettant de caractériser la cristallographie de l'échantillon par diffraction d'électrons lents et d'un système Auger pour détecter la nature chimique des espèces en surface. Bien que la spectroscopie Auger soit généralement moins sensible que les techniques de photoémission (voir [partie 2.2](#)), l'intérêt de disposer de cette technique est de pouvoir l'utiliser directement après la croissance sans avoir exposé

l'échantillon à l'air. Les deux autres chambres sont celle d'introduction et le sas de transfert permettant l'introduction de nouveaux échantillons dans la chambre de croissance sans y compromettre les conditions UHV. Les principaux éléments constituant ce bâti MBE sont décrits dans les paragraphes suivants.

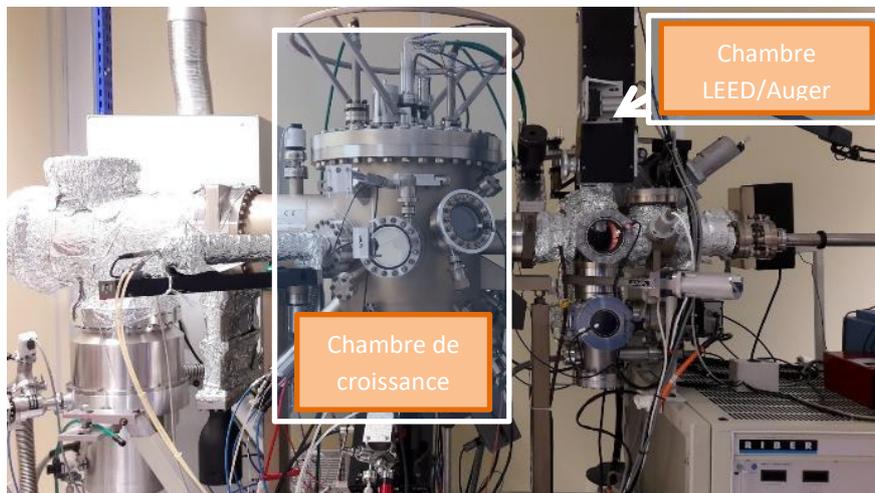


Figure 2.1: Bâti MBE utilisé pour la croissance de BN sur Ni.

Des problèmes techniques directement liés à la structure de la cellule haute-température de bore n'ont pas permis de l'utiliser pour synthétiser du BN en utilisant deux sources séparées de bore et d'azote. Ces problèmes résultaient directement du choix initial de chercher une alternative à l'utilisation d'un creuset en graphite, afin d'éviter toute contamination avec du carbone. Les quelques essais réalisés pendant la durée de cette thèse n'ont pas fonctionné. Nous avons donc été contraints d'avoir recours à un creuset en graphite pour la cellule à effusion de bore, solution maintenant utilisée par W. Pessoa pendant son post-doc dans l'équipe. Nous ne présentons pas plus de détails concernant cette cellule.

**Remarque:** Dans ce manuscrit, toutes les pressions sont indiquées en Torr. Bien que le Pascal (Pa) soit l'unité dans le système international, il est commun d'utiliser le Torr pour des mesures de pression en UHV. Rappelons que  $1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa} = 1.31 \times 10^{-3} \text{ atm} = 1.33 \text{ mbar}$ .

### 2.1.1 Chambre de croissance

Tous les essais de croissance par MBE présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans des conditions de pression ultra-vide (UHV, typiquement inférieures à  $10^{-9}$  Torr) dans un bâti commercial (RIBER). L'environnement ultra-vide est assuré par un système de pompage combinant une pompe primaire à huile et une pompe turbo-moléculaire à paliers magnétiques. La pression dans la chambre est mesurée par deux jauges (Bayard-Alpert & cathode froide). La pression limite mesurée est d'environ  $8 \times 10^{-11}$  Torr, et elle augmente jusque  $\sim 10^{-7}$  Torr en utilisant la borazine comme seul précurseur et à  $\sim 10^{-5}$  Torr en combinant la borazine à l'azote activé par la cellule plasma RF. Cette chambre est équipée de deux techniques d'analyse in-situ. Un système RHEED (*Reflexion High Energy Electron Diffraction*) permet d'étudier la cristallinité de la surface et un spectromètre de masse nous renseigne sur les différentes espèces gazeuses présentes dans le bâti. Ce spectromètre est utilisé pour s'assurer de la diminution des pressions partielles des contaminants gazeux tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , que ce soit après une remise à l'air de la chambre ou pendant le dégazage des échantillons avant croissance. Le refroidissement de ce bâti est assuré par un panneau cryogénique, utilisé dans notre cas avec une circulation d'eau maintenue à  $\sim 18^\circ\text{C}$  durant les essais de croissance. La commande des alimentations des cellules et du four se fait par des régulateurs externes.

Le four de type HTGH (*High Temperature Graphite Heater*) est composé d'un filament en graphite (figure 2.2-a) pouvant chauffer les échantillons jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ . Les substrats de Ni de  $1 \times 1 \text{cm}^2$  (figure 2.2-c) sont placés sur un support en tantale (figure 2.2-d) lui-même fixé sur un disque en molybdène. Ce dernier est positionné à proximité du four ( $< 0.5 \text{ cm}$ ) par l'intermédiaire de quatre pattes rotatives en molybdène (figure 2.2-b).

La température de croissance est mesurée par un pyromètre fonctionnant dans l'infrarouge placé à l'extérieur de l'enceinte et dirigé vers les substrats. Il mesure la radiation infrarouge émise à une longueur d'onde de  $0.85 \mu\text{m}$  par les échantillons de Ni, prenant en compte une émissivité effective de 35% quand la face arrière du substrat est polie (il s'agit des feuilles polycristallines) et de 50% quand elle est dépolie (substrats monocristallins).

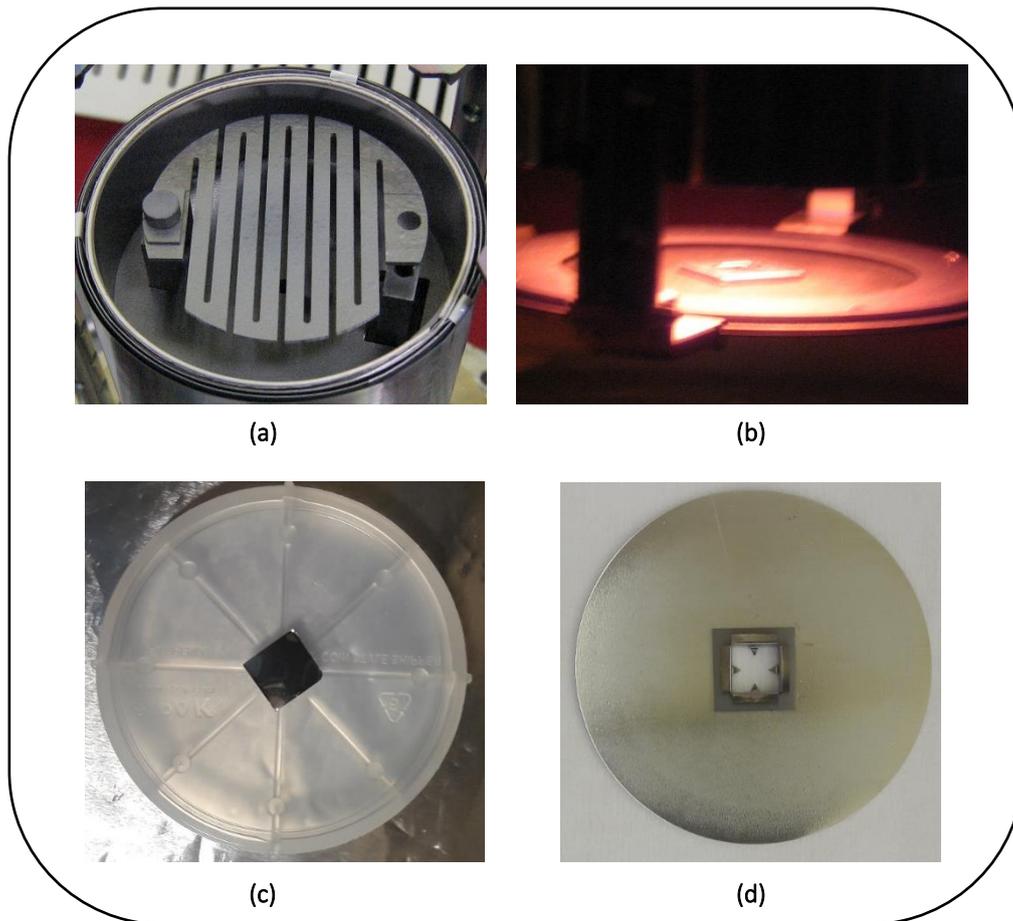


Figure 2.2: (a) Filament graphite du four HTGH - vue du dessous. (b) Porte échantillon placé à l'extrémité du four - vue in-situ avec le four relevé. (c) Échantillon de Ni après découpe (1x1cm<sup>2</sup>). (d) Porte échantillon en molybdène contenant le support en tantale.

### 2.1.2 La cellule plasma azote RF

Tous les travaux présentés dans le **chapitre 4** de cette thèse ont été réalisés à l'aide d'une cellule plasma radiofréquence (RF) Riber à vanne, modèle VRF-N-600 ([figure 2.3](#)). Elle est montée latéralement sur la chambre de croissance avec une inclinaison de  $\sim 40^\circ$  par rapport à la verticale. La caractéristique principale de la cellule VRF-N par rapport aux cellules plasma classiques réside dans la présence d'une vanne pour contrôler le flux d'azote. Cette vanne est prévue afin de permettre de moduler le débit d'azote actif. La géométrie de la vanne présentée dans la [figure 2.3-a](#) consiste en un cache qui peut coulisser manuellement devant une cavité trouée (149 trous de 0.2 mm) de sorte que les molécules issues du plasma n'arrivent pas directement sur le substrat. Cette géométrie réduit ainsi l'impact de la quantité

d'espèces chargées arrivant sur le substrat tout en conservant un flux significatif d'atomes d'azote actifs. Cette cellule peut démarrer avec un faible flux d'azote de 0.8 sccm. Un autre avantage de cette cellule est qu'elle permet de maintenir un plasma en mode haute brillance avec le cache fermé. La vanne peut donc être ouverte à n'importe quel moment de la croissance, indépendamment de la phase d'allumage de cette cellule.

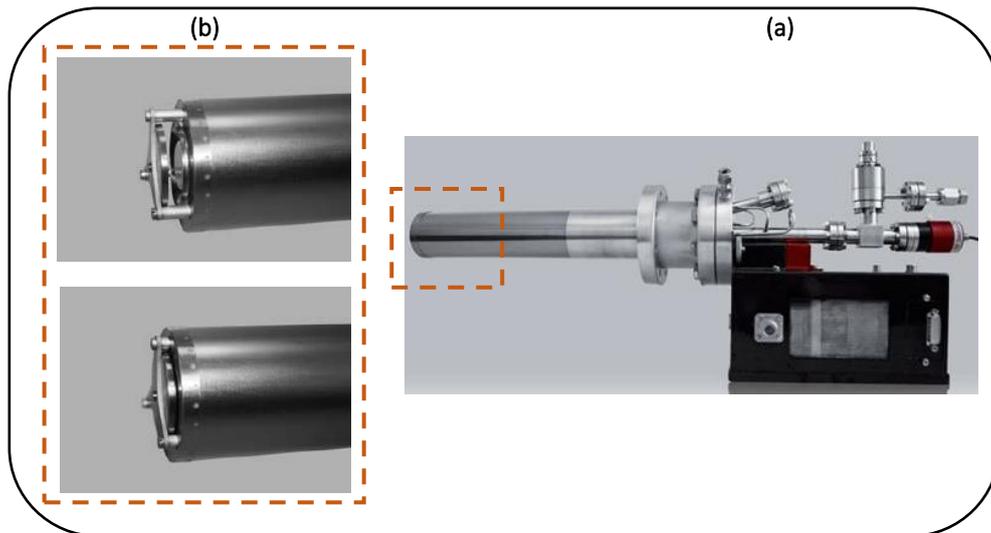


Figure 2.3: Cellule plasma radiofréquence Riber à vanne, modèle VRF-N-600 (a) et vanne en position ouverte et fermée (b) [document notice Riber].

La partie noire dans la figure 2.3-a représente la boîte d'accord entre la source RF (13.7 MHz 600 W) et la cavité où est généré le plasma. L'azote utilisé est de haute pureté (N60), et est injecté dans la cellule via un contrôleur de débit massique de 10 sccm (précision  $\sim 0.1$  sccm). Un capteur optique, visible en rouge à droite sur la figure 2.3-a, mesure l'intensité lumineuse du plasma (mesure exprimée en volts). Supposant que le signal de sortie du capteur optique est une mesure directe de la quantité d'azote actif impliqué dans la croissance [1], nous avons optimisé la puissance RF et le flux d'azote jusqu'à l'obtention d'une puissance maximale de  $2.45 \pm 0.2$  V. Les valeurs optimisées sont respectivement 540 W et 1.5 sccm avec la vanne complètement ouverte.

### 2.1.3 La borazine

Nous avons débuté la croissance en utilisant comme précurseur la borazine ( $B_3N_3H_6$ ) (figure 2.4). Cette molécule BN cyclique présente l'avantage de fournir dans une seule source les flux de bore et d'azote avec un ratio B:N égal à 1, identique à celui du h-BN. Cette molécule a été synthétisée par *Katchem company*. Elle se présente sous la forme d'un liquide très volatil (pression de vapeur  $\sim 100$  Torr à  $0^\circ\text{C}$ ), conservé dans une bouteille en inox sous pression d'argon. Sa pureté est censée être supérieure à 98%. Les impuretés proviennent essentiellement de la formation de polyborazilènes, résultant d'une réaction de polymérisation des molécules de borazine avec formation de di-hydrogène gazeux. En plus de l'argon, l'hydrogène peut donc contribuer à la pression dans la bouteille. La borazine doit être conservée à basse température (maximum  $5^\circ\text{C}$ ) pour rester stable et éviter la réaction de polymérisation.

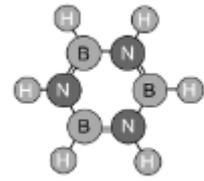


Figure 2.4: Molécule de borazine [2].

Le mélange gazeux présent dans la bouteille étant directement envoyé dans la chambre de croissance, nous avons développé une procédure de purification par refroidissement/pompage. Pour éliminer les gaz autres que la borazine (Ar,  $H_2$ ...), il faut pomper la bouteille tout en la refroidissant à une température inférieure à la température de fusion de la borazine,  $-58^\circ\text{C}$ . Nous avons donc placé la bouteille dans un mélange d'éthanol et d'azote liquide pour la refroidir à  $-80^\circ\text{C}$  (figure 2.5), les gaz pompés étant analysés avec

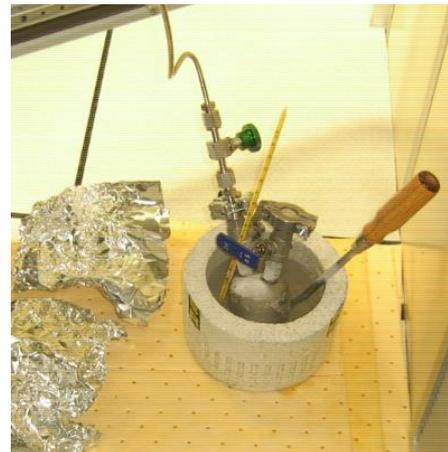


Figure 2.5: Refroidissement à  $\sim 80^\circ\text{C}$  de la bouteille de borazine lors du pompage.

le spectromètre de masse. Une fois les principaux contaminants disparus, nous avons fixé la bouteille de borazine dans un refroidisseur permettant de contrôler la température de la borazine entre  $\sim -20^\circ\text{C}$  et  $+10^\circ\text{C}$ .  $10^\circ\text{C}$  a été choisie comme étant la température de la borazine pendant la croissance, afin d'augmenter la pression partielle de borazine relativement aux éventuels gaz résiduels et  $-15^\circ\text{C}$  comme température de conservation hors croissance, afin de ralentir autant que possible la réaction de polymérisation.

Toutes les pressions de borazine indiquées dans ce manuscrit en Torr correspondent à la pression de régulation dans le réservoir positionné entre la bouteille de borazine et la chambre de croissance. Un trou calibré de diamètre 0.25 mm permet de réduire le débit effectif de borazine vers la chambre. Par exemple, pour une consigne de 1 Torr, la pression dans celle-ci est de  $4.10^{-7}$  Torr. Ce flux de borazine traverse un injecteur de gaz haute température, facilitant la décomposition des précurseurs. Nous avons remarqué que le chauffage de cet injecteur n'avait aucun effet sur la croissance de BN, les températures de croissances utilisées étant suffisantes pour fragmenter la borazine à la surface du Ni. C'est ainsi que nous avons fixé la température de l'injecteur à 300°C durant tous les essais, de manière à y éviter tout dépôt de borazine.

## **2.2 Spectroscopie de photoélectrons**

L'XPS ou la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, également connue sous le nom de ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est l'une des principales techniques utilisées dans ce travail. C'est une technique non destructive basée sur l'irradiation d'un matériau par des photons X et sur la mesure d'énergie cinétique des électrons émis. Une variété d'informations peut être extraite via cette technique y compris la nature des différents atomes présents en surface, leurs densités relatives et les liaisons chimiques. La faible profondeur d'analyse (quelques plans atomiques seulement), fait de l'XPS une technique largement utilisée dans le domaine d'analyse de surface.

### **2.2.1 Principe général de fonctionnement**

La forte énergie  $h\nu$  des photons X incidents communiquent aux électrons des niveaux de cœur des atomes en surface une énergie suffisante pour les éjecter. C'est le processus d'extraction des photoélectrons qui limite la profondeur de matériau analysé. L'analyse en énergie cinétique de ces photoélectrons dans un spectromètre permet de remonter aux énergies de liaison initiales, donc à la nature et à l'environnement chimique des atomes excités.

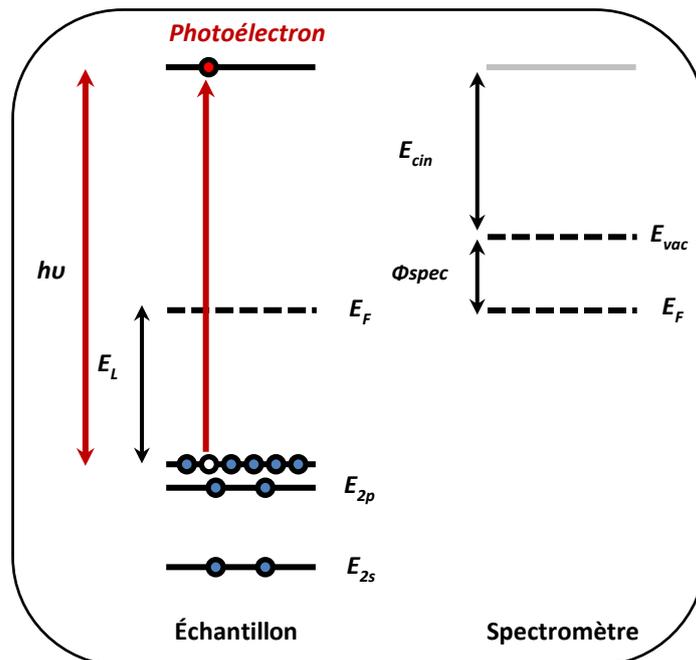


Figure 2.6: Principe de l'analyse XPS

Le processus de photoémission est représenté dans la [figure 2.6](#). Selon l'effet photoélectrique, l'énergie de liaison des électrons extraits  $E_L$  est liée à l'énergie cinétique des photoélectrons émis par la relation suivante:  $E_L = h\nu - E_{cin} - \Phi_{spec}$ .

$\Phi_{spec}$  est le travail de sortie du spectromètre. Physiquement parlant cette énergie est définie comme étant l'énergie nécessaire pour qu'un électron au niveau de Fermi puisse atteindre l'énergie du vide ([figure 2.6-partie droite](#)). Comme l'échantillon et le spectromètre sont en contact électrique, les deux systèmes seront en équilibre thermodynamique et auront un niveau de Fermi égal. L'énergie  $h\nu$  est déterminée par la source de rayons X utilisée, qui sont générés en laboratoire en bombardant une cible en Al ou Mg par des électrons de haute énergie.  $\Phi_{spec}$  est déterminée lors de l'étalonnage du spectromètre en utilisant des métaux tels que Cu ou Au pour lesquels l'énergie de liaison est bien connue.

Les photoélectrons sont envoyés dans un analyseur hémisphérique via des lentilles électrostatiques de collection (figure 2.7). Cet analyseur est composé de deux hémisphères polarisés différemment et sert à disperser les électrons en fonction d'une énergie appelée  $E_{pass}$ . Les électrons entrant avec une énergie  $E \approx E_{pass}$  passent à travers l'analyseur et sont comptés par le détecteur. Les électrons avec des énergies plus faibles (plus grandes) que

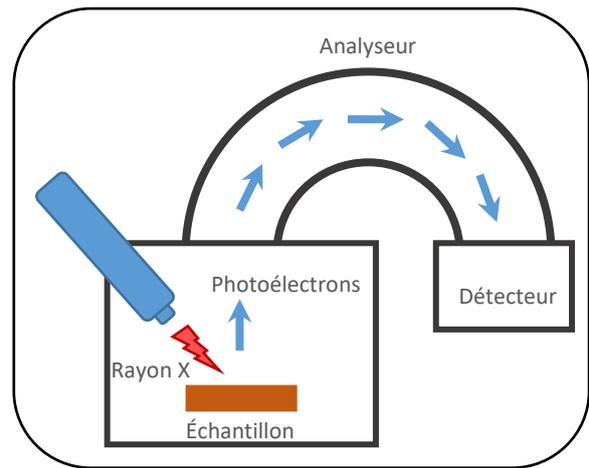


Figure 2.7: Schéma d'un système d'analyse XPS.

$E_{pass}$  sont attirés par l'hémisphère interne (externe) et ne contribuent pas au signal. On obtient ainsi une courbe où l'intensité des photoélectrons est tracée en fonction de leur énergie de liaison (de 0 eV à 1400 eV). La position des pics permet d'identifier les éléments en surface ainsi que leur environnement chimique alors que leurs intensités relatives permettent une quantification de données telles que la composition de la surface ou l'épaisseur d'une couche. Ces spectres XPS dépendent essentiellement du libre parcours moyen de l'électron  $\lambda$  (distance que l'électron peut parcourir sans subir de collisions inélastiques). Cependant, du fait de processus de diffusion inélastiques, certains photoélectrons perdent de l'énergie par émission d'électrons secondaires qui contribuent au signal de fond du spectre XPS, augmentant continuellement après chaque raie de photoémission vers les énergies cinétiques les plus faibles.

### 2.2.2 Détails expérimentaux

Pour tout échantillon à analyser, un premier spectre large de 0 à 1400 eV (figure 2.8) est réalisé au centre de l'échantillon en utilisant une énergie de passage de 46.95 eV et une dimension de zone sondée de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ . Avant chaque mesure, nous calibrons la position de l'énergie de Fermi et l'énergie du spectromètre en utilisant le pic de Ni comme référence.

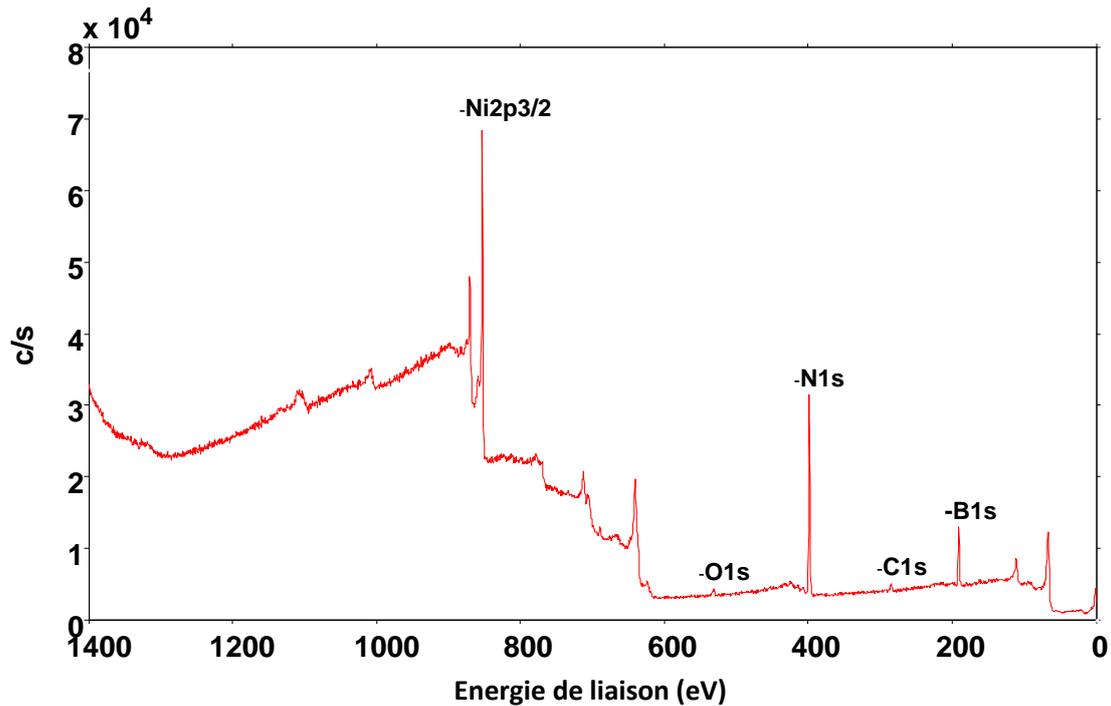


Figure 2.8: Spectre large réalisé sur un échantillon montrant les pics de nickel, oxygène, bore et azote détectés après croissance de BN. La durée de croissance pour cet échantillon était de 60 min. Les faibles pics d'oxygène et de carbone résultent probablement du transfert à l'air après croissance.

Les pics principaux identifiés sur le spectre large sont alors analysés avec une meilleure résolution spectrale (énergie de passage de 11.75 eV). Pour chaque échantillon, les éléments sélectionnés sont le nickel ( $\text{Ni}2p_{3/2}$ ), le bore ( $\text{B}1s$ ), l'azote ( $\text{N}1s$ ) et les contaminants tel que le carbone ( $\text{C}1s$ ) et l'oxygène ( $\text{O}1s$ ). Ces contaminants sont probablement dus à la rapide exposition de l'échantillon à l'air qui est inévitable lorsqu'on le transfère depuis le bâti de croissance vers la chambre d'analyse de l'XPS. Dans le cas du bore et de l'azote, la gamme spectrale étudiée a été choisie de façon à permettre la détection éventuelle des pics de plasmons  $\pi$  (voir figure 2.9), caractéristiques du h-BN [3]. Cette caractéristique est utilisée comme signature de la présence de liaisons van der Waals, donc de la nature 2D du matériau analysé. Pour une question de durée d'analyse, nous avons décidé de n'évaluer la présence des  $\pi$  plasmons que pour le spectre  $\text{N}1s$  (l'azote ayant un facteur de sensibilité plus grand que celui du bore).

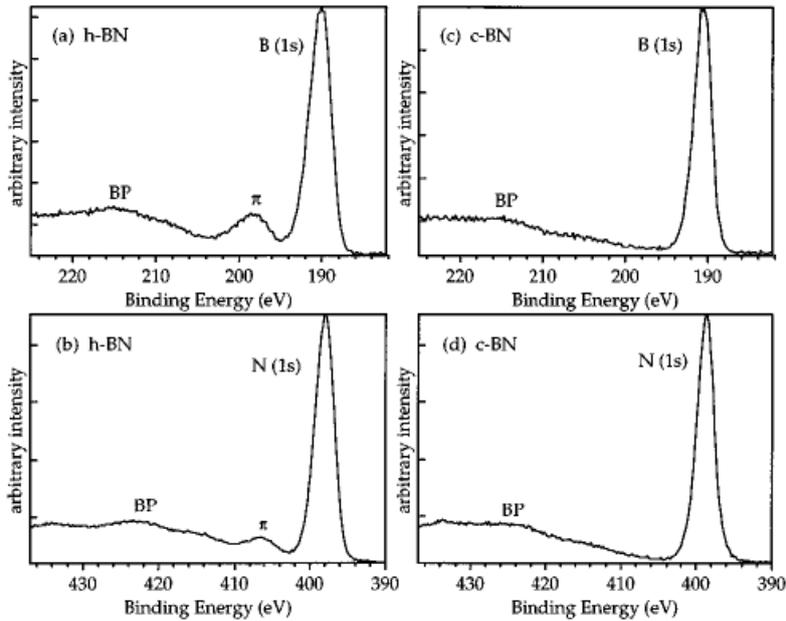


Figure 2.9: Comparaison entre les spectres de bore (B1s) et d'azote (N1s) détectés en XPS dans le cas du h-BN (a-b) et du c-BN (c-d) [3].

Les mesures XPS sont modélisées en utilisant le logiciel Multipak, en utilisant des fonctions gaussiennes/lorentziennes. La qualité de modélisation est évaluée à partir du facteur nommé chisquared basé sur la méthode des moindres carrés. L'ajustement est d'autant meilleur que le chisquared est faible.

### 2.2.3 Quantification des spectres XPS

Afin d'estimer l'épaisseur de BN après croissance, nous nous sommes basés sur l'équation de Beer Lambert [4] reliant l'intensité des photoélectrons émis à l'épaisseur du matériau sondé et au libre parcours moyen des électrons  $\lambda$ . Cette équation traduit le mécanisme d'extraction des photoélectrons, qui est l'effet limitant la profondeur analysée. La pénétration des rayons X en XPS est beaucoup plus importante que le libre parcours moyen.

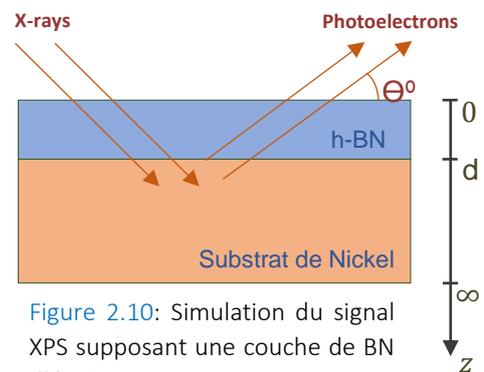


Figure 2.10: Simulation du signal XPS supposant une couche de BN d'épaisseur constante.

$$dI(z) = N \cdot \sigma \cdot T \cdot \Phi \cdot A \cdot e^{-\frac{z}{\lambda \sin \theta}} dz \quad (2.1)$$

- $\theta$  Angle de détection par rapport au plan de surface ;
- $Z$  Profondeur à laquelle l'émission se produit ;
- $N$  Densité atomique du matériau sondé ;
- $\sigma$  Section efficace de photo-ionisation du matériau sondé ;
- $T$  Facteur de transmission du spectromètre dépendant de l'énergie cinétique des électrons ;
- $\emptyset$  Flux de photons des rayons X ;
- $A$  Section de l'aire analysée ;
- $\lambda$  Libre parcours moyen des photoélectrons issus du matériau sondé ;

Dans ce qui suit, nous supposons un dépôt homogène et d'épaisseur constante (figure 2.10). Comme l'indique l'équation 2.1, l'intensité du signal des photoélectrons dépend de leurs angles d'émission. Nous avons profité de cette dépendance pour étudier la distribution en profondeur des différents éléments chimiques. Par exemple, on augmente la sensibilité surfacique en augmentant l'angle de sortie des photoélectrons par rapport au plan de surface. La figure 2.11 illustre la dépendance entre angle et profondeur de zone sondée. Pour la majorité des échantillons, nous avons mesuré les intensités des pics B1s, N1s & Ni2p3/2 à trois angles différents : 25°, 45° & 75°. Si la faible épaisseur de BN de nos échantillons n'a souvent pas permis de déterminer un profil de profondeur cohérent, nous avons utilisé ces mesures à différents angles pour effectuer plusieurs calculs d'épaisseur indépendants.

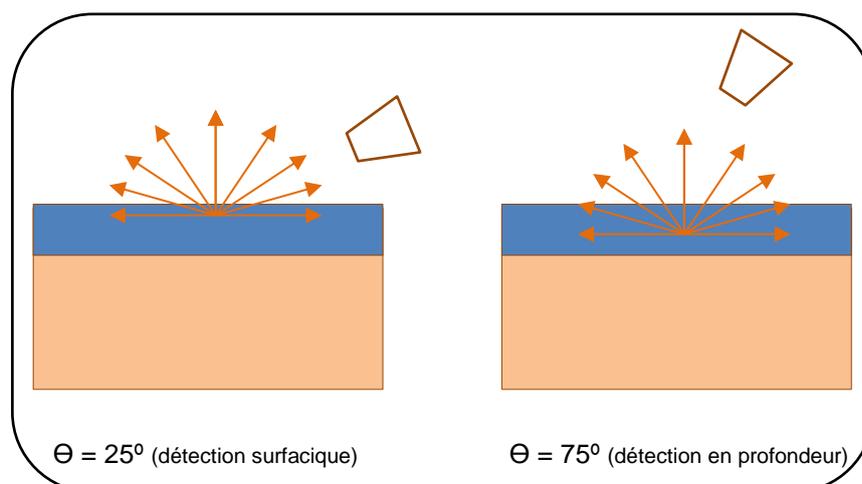


Figure 2.11: Variation de la profondeur d'analyse en fonction de l'angle de détection. À 25°, les photoélectrons proviennent essentiellement de la surface. À 70°, ils viennent d'une profondeur plus importante.

Pour estimer l'épaisseur du BN, nous nous sommes basés essentiellement sur l'équation 2.1 et sur les intensités des pics B1s, N1s & Ni 2p3/2. Pour une raison de simplification, nous expliquons dans le paragraphe suivant l'estimation du ratio B:N et l'estimation de l'épaisseur en utilisant le ratio d'intensité des pics B et Ni, le calcul étant le même si on se base sur le ratio des intensités N et Ni

### Estimation du ratio B:N:

En supposant un substrat massif homogène composé d'éléments chimiques  $i$ , l'intégration de l'expression 2.1 à partir de la surface (0) jusqu'à l'infini ( $\infty$ ) donne l'intensité  $I_i^0$

$$I_0 = \int_0^{\infty} N \cdot \sigma \cdot T \cdot \Phi \cdot A \cdot e^{\frac{-z}{\lambda \sin \theta}} dz = N \cdot \sigma \cdot T \cdot \Phi \cdot A_{90^\circ} \cdot \lambda ; \text{ avec } A_{90^\circ} = A \cdot \sin \theta$$

En considérant le Ni et les atomes de bore du BN, nous obtenons respectivement:

$$I_{Ni}^0 = N_{Ni} \cdot \sigma_{Ni} \cdot T \cdot \Phi \cdot A_{90^\circ} \cdot \lambda_{Ni, Ni} \quad (2.2)$$

$$I_B^0 = N_B \cdot \sigma_B \cdot T \cdot \Phi \cdot A_{90^\circ} \cdot \lambda_{B, BN} \quad (2.3)$$

Les différents paramètres correspondent à:

$N_B$  Densité atomique de B dans h-BN (0.055 atomes/Å<sup>3</sup>) ;

$N_{Ni}$  Densité atomique du Ni (0.092 atomes/Å<sup>3</sup>) ;

$\sigma_B$  Section efficace de photo-ionisation du bore pour la raie Al K $\alpha$ ;

$\sigma_{Ni}$  Section efficace de photo-ionisation du Ni ;

$T$  Facteur de transmission du spectromètre ;

$\Phi$  Flux de photons des rayons X ;

$A$  Section de l'aire analysée ;

$\lambda_{Ni, Ni}$  Libre parcours moyen des photoélectrons libérés par le Ni ;

$\lambda_{B, BN}$  Libre parcours moyen des photoélectrons libérés par le bore et traversant le BN ;

Pour simplifier les mesures de photoémission, des facteurs de sensibilité atomique  $S_i$  sont fournis par les fabricants de spectromètre pour chaque élément chimique ainsi que pour les

transitions électroniques [5]. Ces facteurs permettent de lier la densité atomique  $N_i$  à l'intensité  $I_i^0$ .

$$I_{Ni}^0 = N_{Ni} \cdot S_{Ni} \quad (2.4)$$

$$I_B^0 = N_B \cdot S_B \quad (2.5)$$

$$I_N^0 = N_N \cdot S_N \quad (2.6)$$

Pour mesurer les facteurs de sensibilité associés à Ni, B et N pour la source de rayons X utilisée dans nos mesures (rayonnement mono-chromatisé Al K $\alpha$ ), nous avons enregistré des spectres sur des échantillons de référence et nous avons déduit les facteurs de sensibilité relative suivants:

$$\frac{S_B}{S_{Ni}} = 0,103 \ \& \ \frac{S_N}{S_{Ni}} = 0,339$$

L'intensité du signal B1s émis via une couche de BN homogène, d'épaisseur  $d$ , serait donné en intégrant l'équation 2.1 à partir de la surface (0) jusqu'à la surface ( $d$ ). Nous obtenons ainsi:

$$I_B = \int_0^d N_B \cdot \sigma_B \cdot T \cdot \Phi \cdot A \cdot e^{\frac{-z}{\lambda_{B,BN} \sin \theta}} dz = N_B \cdot \sigma_B \cdot T \cdot \Phi \cdot A_{90^\circ} \cdot \lambda_{B,BN} \cdot \left( 1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin \theta}} \right)$$

$$I_B = I_B^0 \cdot \left( 1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin \theta}} \right) \quad (2.7)$$

De même l'intensité du signal N1s émis via une couche de BN homogène, d'épaisseur  $d$  est:

$$I_N = I_N^0 \cdot \left( 1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{N,BN} \sin \theta}} \right) \quad (2.8)$$

Le ratio B:N estimé dans tout ce travail a été réalisé à l'aide des équation 2.5, 2.6, 2.7 et 2.8.

En effet, en calculant le ratio  $I_B/I_N$ , nous obtenons:

$$\frac{I_B}{I_N} = \frac{I_B^0}{I_N^0} \frac{\left( 1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin \theta}} \right)}{\left( 1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{N,BN} \sin \theta}} \right)}$$

$$\frac{I_B^0}{I_N^0} = \frac{I_B}{I_N} \frac{\left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{N,BN} \sin \theta}}\right)}{\left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin \theta}}\right)}$$

$$\frac{S_B \cdot N_{B,BN}}{S_N \cdot N_{N,BN}} = \frac{I_B}{I_N} \frac{\left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{N,BN} \sin \theta}}\right)}{\left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin \theta}}\right)}$$

$$\frac{N_{B,BN}}{N_{N,BN}} = \frac{S_N \cdot I_B}{S_B \cdot I_N} \frac{\left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{N,BN} \sin \theta}}\right)}{\left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin \theta}}\right)}$$

Avec  $\frac{\lambda_{B,BN}}{\lambda_{N,BN}} = 1.11$  [6],

Pour une grande épaisseur  $d$ , le facteur  $\frac{\left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{N,BN} \sin \theta}}\right)}{\left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin \theta}}\right)}$  tend vers 1 et le ratio B:N serait donné

par:

$$\frac{N_{B,BN}}{N_{N,BN}} = \frac{S_N \cdot I_B}{S_B \cdot I_N}$$

Les facteurs  $S_N$  et  $S_B$  sont des constantes alors que  $I_B$  et  $I_N$  sont mesurées expérimentalement.

Cependant aux très faibles épaisseurs de BN ( $\sim 2$  ML), une erreur  $\leq 10\%$  existe.

### Estimation d'épaisseur:

Pour calculer l'épaisseur  $d$  du BN, nous avons utilisé l'intensité de la composante Ni2p3/2 déjà calculée dans l'équation 2.2. Cependant, il faut prendre en compte l'atténuation des électrons provenant du substrat Ni à travers la couche BN. Nous obtenons donc:

$$I_{Ni} = I_{Ni}^0 \cdot \left( e^{\frac{-d}{\lambda_{Ni,BN} \sin\theta}} \right) \quad (2.9)$$

En calculant le rapport entre l'équation 2.7 et 2.9, nous obtenons:

$$\frac{I_B}{I_{Ni}} = \frac{S_B \cdot N_{B,BN}}{S_{Ni} \cdot N_{Ni}} \frac{[1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin\theta}}]}{e^{\frac{-d}{\lambda_{Ni,BN} \sin\theta}}}$$

Les termes  $S_B, N_{B,BN}, S_{Ni}$  et  $N_{Ni}$  étant des constantes qui ne dépendent que de données connues: densités atomiques et coefficients de sensibilité. Nous pouvons les remplacer par une constante  $\alpha_{B/Ni}$

$$\frac{S_B \cdot N_{B,BN}}{S_{Ni} \cdot N_{Ni}} = \alpha_{B/Ni}$$

Le rapport  $\frac{I_B}{I_{Ni}}$  serait exprimé de la façon suivante:

$$\frac{I_B}{I_{Ni}} = \alpha_{B/Ni} \frac{[1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin\theta}}]}{e^{\left[ \frac{-d}{\lambda_{B,BN} \sin\theta} \frac{\lambda_{B,BN}}{\lambda_{Ni,BN}} \right]}}$$

Nous ressortons facilement une équation de la forme  $f(x) = 0$ , avec  $x = \frac{d}{\lambda_{B,BN}}$  ;

$$f(x) = \frac{I_B}{I_{Ni}} - \alpha_{B/Ni} \frac{[1 - e^{\frac{-x}{\sin\theta}}]}{e^{\left[ \frac{-x}{\sin\theta} \frac{\lambda_{B,BN}}{\lambda_{Ni,BN}} \right]}} = 0 \quad (2.10)$$

En résolvant cette équation 2.10 on a pu calculer le facteur  $\frac{d}{\lambda_{B,BN}}$  après chaque mesure XPS et

estimer l'épaisseur avec un ratio  $\frac{\lambda_{B,BN}}{\lambda_{Ni,BN}} = 1.82$  [6]

#### **2.2.4 Ligne de faisceau Antares à Soleil**

Toutes les mesures réalisées au synchrotron Soleil présentées dans cette thèse ont été réalisées sur la ligne de faisceau Antares [7]. Contrairement aux sources de laboratoire, la ligne Antares est équipée par un système de focalisation permettant d'avoir une taille de faisceau de 1  $\mu\text{m}$ , bien inférieure à celles des mesures de photoémission réalisées à l'IEMN (400  $\mu\text{m}$ ). Cette différence de résolution nous a permis d'étudier la distribution spatiale du BN et de confirmer sa présence sur la totalité de la surface de Ni. En utilisant des photons de faible énergie (700 eV), nous gagnons en sensibilité surfacique par rapport aux mesures réalisées à l'IEMN. Avant de débiter l'analyse, tout échantillon a été recuit sous UHV à 700°C afin d'éliminer toute contamination possible (carbone et/ou oxygène) résultant du transfert à l'air. Cette température a été choisie inférieure à la température de croissance pour éviter toute modification des propriétés du BN. L'analyse des spectres de photoémission a été réalisée grâce à un module spécifique développé à Soleil pour le logiciel Igor.

## 2.3 Techniques d'imagerie de surface

### 2.3.1 Microscopie électronique à balayage

Le SEM (*Scanning Electron Microscope*) est basé sur le balayage d'un faisceau électronique à une énergie donnée sur une zone choisie d'échantillon. Les interactions entre les atomes de surface et le faisceau électronique incident se traduisent par l'émission d'électrons, secondaires ou rétrodiffusés, mais aussi de photons comme indiqué dans la [figure 2.12](#). Les différentes techniques d'analyses telles que SEM, EBSD (Electron BackScatter Diffraction) et cathodoluminescence dépendent de la nature de ces particules secondaires détectées. Nous n'avons utilisé la cathodoluminescence qu'en mode spectroscopique, elle est décrite dans la partie de spectroscopie optique (**partie 2.4.2**).

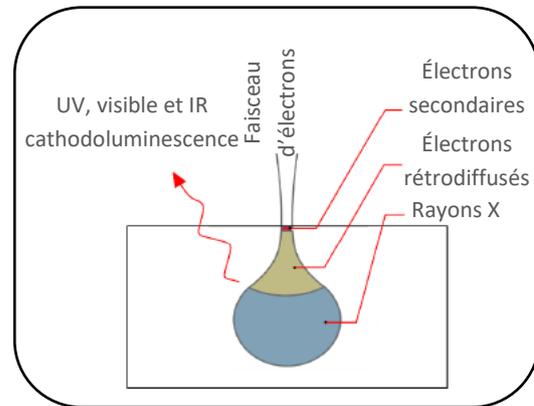
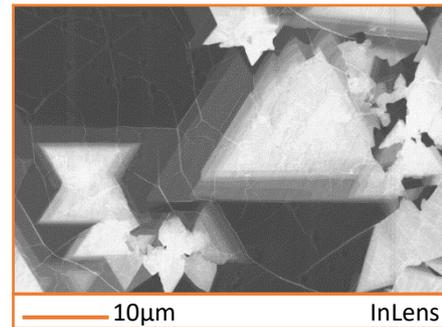


Figure 2.12: différents modes d'analyse en microscopie électronique à balayage [8].

Un mode très utilisé en imagerie SEM est basé sur la détection des électrons secondaires. Pour qu'ils soient détectés, le SEM doit être équipé avec des capteurs spécifiques tels que Everhart-Thornley et InLens. Le détecteur Everhart-Thornley est placé à l'extérieur de la colonne électronique du SEM et est incliné par rapport au faisceau d'électrons. L'inclinaison de ce détecteur ainsi que la polarisation appliquée le rendent plus sensible aux électrons secondaires (S.E.) qu'aux électrons rétrodiffusés. L'image ainsi formée contient des informations concernant la topographie du substrat. Un autre détecteur InLens détecte les électrons rétrodiffusés perpendiculairement au faisceau d'électrons et fournit donc une intensité liée à la masse atomique des éléments. Ce détecteur est placé à l'intérieur de la colonne du SEM, et permet de réaliser des images avec une grande sensibilité surfacique. Les éléments à masse atomique élevée apparaissent avec une plus forte intensité que les éléments légers.

Dans ce travail toutes les images ont été réalisées via un microscope électronique à balayage Zeiss-supra 55 avec un vide d'environ  $10^{-4}$  Torr et une taille de faisceau ultime de  $\sim 3$ nm. Pour sonder principalement en surface, une énergie de 1 KeV a été fixée lors des observations. Les deux détecteurs (Everhart-Thornley et InLens) ont été simultanément utilisés. Nous nous sommes rendus compte que la surface du Ni est totalement couverte par du BN (voir **chapitre 4**), la variation en intensité ne traduit pas une différence de contraste de masse atomique mais d'épaisseur (**figure 2.13**).



**Figure 2.13:** Exemple d'image SEM obtenue en mode InLens après croissance de BN. La variation en intensité reflète une variation en épaisseur de BN.

### 2.3.2 EBSD

Le microscope électronique utilisé dans ce travail est aussi équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés *Oxford Nordlys* permettant de réaliser des analyses EBSD (*Electron BackScatter Diffraction*). L'EBSD nous permet d'identifier les orientations des grains de Ni. Durant la mesure, l'échantillon doit être incliné de  $70^\circ$  par rapport au faisceau d'électrons incident de façon à être perpendiculaire au capteur. Les électrons irradiant le substrat sont diffractés selon la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \left\{ \begin{array}{l} n \text{ ordre de diffraction} \\ \lambda \text{ longueur d'onde du faisceau d'électrons} \\ d \text{ espacement des plans réticulaires diffractant} \\ \theta \text{ angle d'incidence entre plans et } e^- \end{array} \right.$$

La diffraction de ces électrons est visualisée sur un écran de phosphore et enregistrée avec une caméra ultra-sensible. Les clichés de diffraction ainsi obtenus sont caractérisés par la présence de bandes de Kikuchi (**figure 2.14-a**) qui caractérisent l'orientation et la structure cristalline de l'échantillon. La géométrie de ce cliché est une projection du réseau cristallin et

la largeur des bandes dépend de l'espacement  $d$  [9]. L'orientation cristalline de l'échantillon est ensuite calculée par rapport à des bibliothèques de référence pour chaque point de mesure et l'on obtient alors une cartographie des orientations cristallines (figure 2.14-b).

Dans ce mémoire, toutes les mesures EBSD présentées ont été réalisées par Christophe Boyaval.

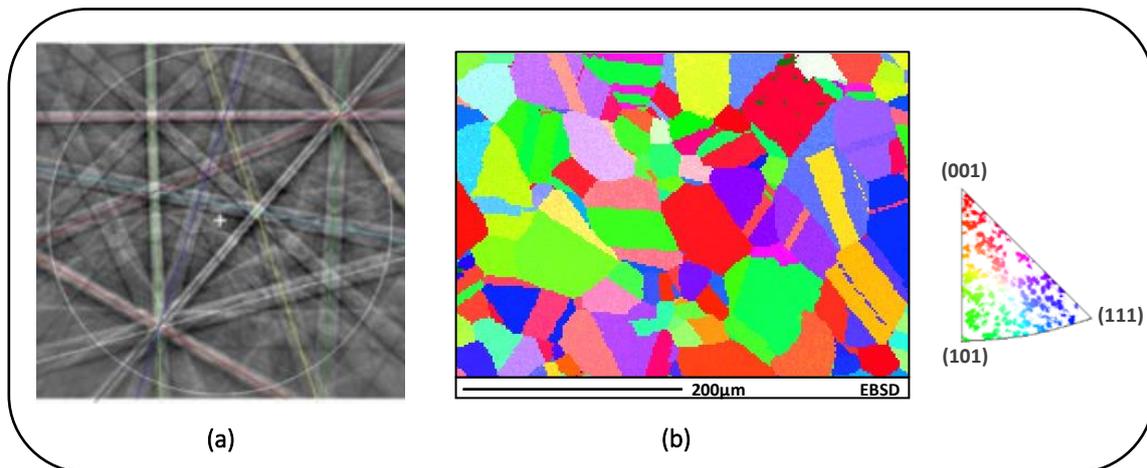


Figure 2.14: Exemple de bandes de kikuchi (a) [10]. (b) Cartographie EBSD obtenue sur un échantillon de Ni polycristallin avec le diagramme d'orientations correspondant.

### 2.3.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) est basée sur la détection des forces d'interaction entre une sonde (pointe fixée à l'extrémité d'un cantilever) et une surface d'échantillon (figure 2.15). Pour de très petites distances, les forces atomiques entre surface et sonde provoquent une déflexion du cantilever. Cette déviation est mesurée par un faisceau laser qui est réfléchi par le cantilever vers un photo-détecteur. Cette technique permet de réaliser des mesures très précises, mais est principalement limitée par le rayon de la pointe utilisée. Les éléments essentiels d'un AFM

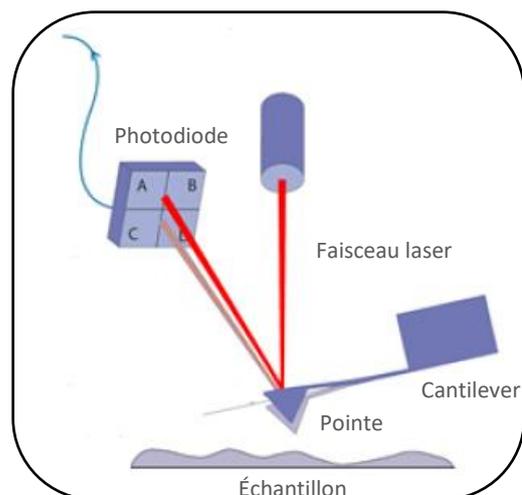


Figure 2.15: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (image issue du site [www.jpk.com](http://www.jpk.com)).

sont un tube piézoélectrique permettant le déplacement latéral et vertical de la pointe et le système de contre-réaction qui permet de garder une interaction constante. Plusieurs modes de fonctionnement existent: le mode sans contact, le mode contact et le mode avec contact intermittent ou "tapping" mode. Ces deux derniers modes ont été utilisés durant cette thèse afin d'étudier la croissance de BN. Dans le "tapping" mode, le cantilever oscille à une fréquence très proche de sa fréquence de résonance. La distance entre la pointe et le substrat est ajustée de sorte que la pointe frappe légèrement la surface à son oscillation minimale. Les images ont été réalisées par Dominique Vignaud dans des conditions ambiantes à l'aide d'un AFM type Veeco Digital Instruments - Dimension 3100 avec un champ d'analyse latéral de 100  $\mu\text{m}$  et vertical de 6  $\mu\text{m}$ . Le cantilever utilisé est de type Bruker NCHVA, de longueur 117  $\mu\text{m}$ , de raideur 40  $\text{N.m}^{-1}$ , de rayon de courbure 8 nm et de fréquence de résonance  $\sim 320$  kHz. Concernant le mode contact il a été utilisé pour réaliser des mesures de conductivité (c-AFM). Les mesures ont été réalisées par Dominique Deresmes sur un microscope Bruker Icon.

Dans ce travail, nous avons essayé de repérer des îlots de BN-2D formés de plusieurs plans de BN afin de mesurer leur épaisseur totale, et donc la hauteur de marche d'un plan atomique. Cependant, la rugosité de surface des feuilles de Ni rend impossible toute mesure fiable d'épaisseur. Par contre nous avons pu exploiter d'une part les propriétés de résistivité (c-AFM) des îlots de BN-2D mais aussi d'autres propriétés liées au contraste des images SEM (voir **chapitre 4**).

### 2.3.4 ToF-SIMS

Le ToF-SIMS (*Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une technique d'analyse de surface partiellement destructive reposant sur le bombardement pulsé d'un l'échantillon et l'analyse temporelle en masse des ions émis. C'est une technique qui permet d'effectuer des études cartographiques 2D atomiques ou moléculaires avec une résolution latérale micrométrique. Son principe est présenté dans la [figure 2.16](#) et peut être schématisé en 3 points:

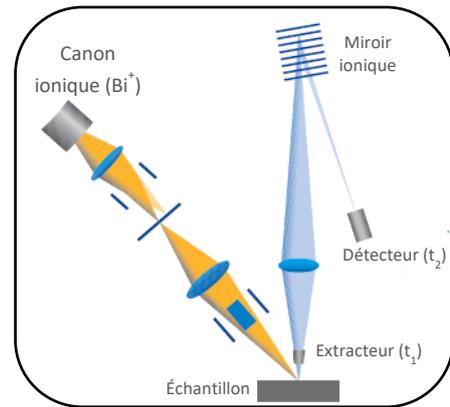


Figure 2.16: Schéma de principe d'un microscope ToF-SIMS [document notice IONTOF].

1. des ions secondaires de charge  $e$  sont émis pendant le pulse de bombardement ionique.
2. Le système d'extraction accélère ces ions secondaires à une énergie déterminée  $eV$  à l'instant  $t_1$ .
3. Ces ions secondaires sont laissés libres de toute interaction sur un trajet de longueur  $L$  puis sont détectés à l'instant  $t_2$ .

La masse des ions secondaires est déduite du temps de parcours ( $t_2-t_1$ ) selon la formule suivante:

$$m = \frac{2eV}{\left(\frac{L}{t_2 - t_1}\right)^2}$$

Les données sont ensuite collectées sous forme de spectres de masse où l'intensité des ions secondaires est présentée en fonction du rapport  $m/z$ . Grâce au balayage du faisceau d'ions primaire, une cartographie des différents éléments présent en surface est obtenue. Selon les impulsions du bombardement utilisées, plusieurs modes cartographiques existent tel que le *burst* et le *bunch* mode. Le *burst mode* permet un bon compromis entre masse et résolution spatiale ( $\sim 200$  nm). Dans ce mode, le courant d'ions primaires est très faible et le temps d'analyse est long. Plusieurs impulsions décalées de  $\sim 30$  ns sont réalisées dans un même cycle de sorte à avoir une résolution en masse  $M/\Delta M \sim 3000$ . Concernant le second mode, il est

réalisé avec des impulsions plus courtes ( $\sim 1\text{ns}$ ), il garantit une excellente résolution en masse mais une résolution spatiale de  $\sim 2\mu\text{m}$ .

Dans ce mémoire, toutes les mesures présentées ont été réalisées par Nicolas Nuns à l'Institut Michel-Eugène Chevreul (IMEC) de l'Université de Lille sur un système ToF-SIMS de série 5 d'IONTOF. Les cartographies ont été réalisées en mode *burst* et la spectroscopie en mode *bunch* en utilisant le  $\text{Bi}^+$  comme source d'ions primaires (à 25 keV). Grâce à ces mesures, nous avons mis en évidence la couverture totale de nos échantillons par le BN (voir **chapitre 3 & 4**) et étudié les interactions à l'interface entre BN et Ni (voir **chapitre 3**).

## 2.4 Spectroscopie optique

### 2.4.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'étude du décalage de fréquence résultant de processus de diffusion inélastique des photons incidents du fait des modes de vibrations quantifiés (phonons) d'un matériau. Après interaction, des photons sont émis avec un décalage en fréquence caractéristique de l'énergie du mode vibrationnel excité du matériau étudié, généralement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . La spectroscopie Raman est une technique non destructive et ne nécessite pas de préparations particulières car elle est le plus souvent réalisée à température ambiante. Dans le cas du h-BN, deux modes de phonons de symétrie  $E_{2g}$  sont actifs en Raman, à haute et basse fréquence. Ces modes sont tous deux liés à des vibrations atomiques intra-planaire. Le mode haute fréquence, le plus fréquemment observé, est à  $\sim 1368\text{ cm}^{-1}$  [11], et caractérise des vibrations intra-planaires suivant la direction entre atomes de bore et d'azote premiers voisins (**figure 2.17-a**). Le mode basse fréquence à  $\sim 52\text{ cm}^{-1}$  correspond à un mode de cisaillement inter-couche [13], qui ne peut donc être observé dans un plan unique de h-BN (**figure 2.17-b**). En

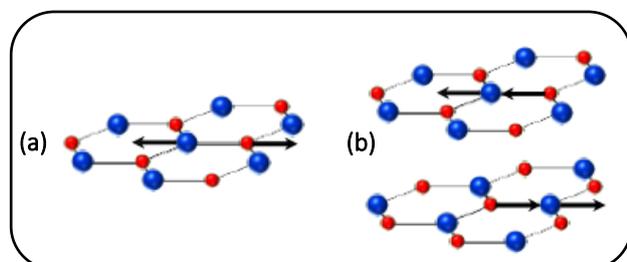
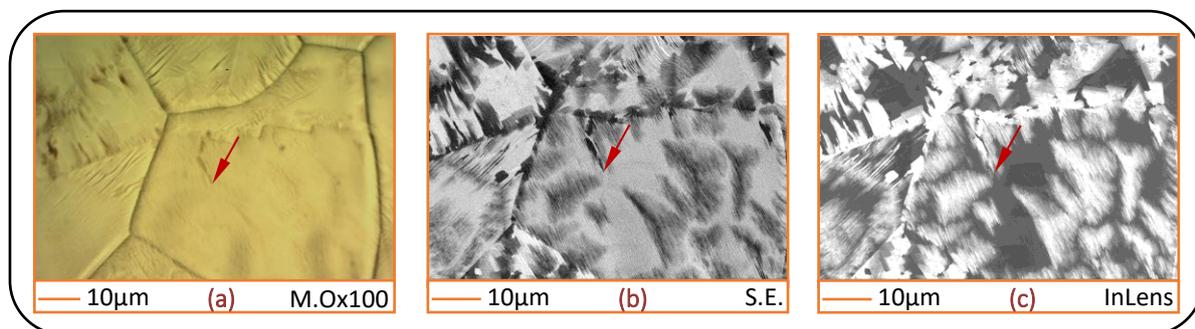


Figure 2.17: Vibrations planaires associées aux hautes (a) et basses (b) fréquences [12].

raison des faibles interactions inter-planaire de type Van der Waals caractérisant le BN-2D, l'intensité du pic Raman à haute fréquence est  $\sim 50$  fois plus intense que celui à  $52\text{ cm}^{-1}$  [13-

14], rendant la mise en évidence de ce dernier pic difficile et rarement étudiée. Des mesures expérimentales [15-17] ont montré que la position du pic haute fréquence diminue de  $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$  quand l'épaisseur de BN augmente de 1 à 4 plans. Des calculs théoriques ont suggéré que cet effet n'est pas un effet intrinsèque dans le cas du BN, mais dépendrait plutôt de contraintes induites par le substrat [15]. Le pic à  $1368 \text{ cm}^{-1}$  est détecté indifféremment de l'empilement dans le BN-2D, que ce soit r-BN ou h-BN. Au contraire, le pic basse fréquence n'est actif que pour le h-BN. Il existe également un pic à  $800 \text{ cm}^{-1}$ , très peu intense, associé à des modes de vibrations transverses et uniquement actif pour le r-BN [18].

Dans ce mémoire, la spectroscopie Raman est l'une des principales techniques utilisées pour évaluer la cristallinité des îlots de BN-2D (voir **chapitre 4**). Du fait de la grande profondeur sondée par cette technique  $\sim 1 \mu\text{m}$  [19], tous les spectres présentés dans ce mémoire ont été ajustés après soustraction des contributions du substrat Ni. Afin de faire les mesures Raman sur des îlots de BN-2D préalablement repérés en SEM, nous avons systématiquement étudié la correspondance en combinant images SEM (InLens et ET) et microscopie optique. Un exemple de localisation d'îlots de BN-2D est présenté dans la [figure 2.18](#).



**Figure 2.18:** Images en microscopies optique (a) et électronique en mode S.E. (b) et InLens (c) d'une même zone après croissance de BN sur Ni. Les flèches rouges montrent le point de repère utilisé pour réaliser les mesures Raman sur les îlots de BN apparaissant avec une forte intensité en InLens (c). L'image en mode S.E. (b) permet de faire la correspondance entre images optique et électronique.

Des mesures Raman ont été réalisées dans 3 laboratoires différents (IEMN, LASIRE & GEMaC), toutes utilisant un spectromètre Raman confocal LabRAM HR Horiba Scientific avec une taille de spot inférieure à  $1 \mu\text{m}$ . À l'IEMN et au LASIRE, les analyses ont été effectuées par Dominique Vignaud. Les mesures basses fréquences ont été réalisées par Ingrid Stenger au GEMaC (laser Ar à  $514.5 \text{ nm}$ ). La plupart des mesures ont été réalisées à l'IEMN à l'aide d'un laser de longueur d'onde  $473 \text{ nm}$  et une puissance de  $\sim 10 \text{ mW}$ . Les quelques mesures réalisées au LASIRE ont utilisé une source UV à  $263 \text{ nm}$ , dans le but d'étudier la présence du

pic associé au r-BN à  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ . Signalons enfin que nous n'avons jamais détecté de signal associé au nitrure de bore cubique (c-BN) à  $\sim 1305 \text{ cm}^{-1}$  [11].

## 2.4.2 Cathodoluminescence

La spectroscopie de cathodoluminescence (CL) est basée sur l'analyse de la lumière émise dans un matériau excité par un faisceau électronique de haute énergie. Cette technique permet de sonder des transitions optiques dans la gamme UV et ceci la rend incontournable pour analyser tout matériau présentant une grande largeur de bande interdite, tel que le h-BN. Le mécanisme physique sous-jacent derrière cette technique peut être résumée en 3 points:

1. Création de paires électron-trou ayant une grande énergie cinétique (excitons chauds).
2. Relaxation des excitons
3. Recombinaison des excitons de façon radiative (luminescence) ou non.

Etant réalisées dans un microscope électronique à balayage, les mesures de cathodoluminescence peuvent facilement être couplées avec les autres techniques d'imagerie disponibles dans un SEM. La profondeur du matériau analysée dépend de l'énergie du faisceau. Cette technique permet l'identification des propriétés intrinsèques du matériau tel que la bande interdite mais aussi les défauts cristallins.

Dans notre étude, la caractérisation CL a été réalisée sur les îlots de BN-2D synthétisés dans un échantillon en combinant borazine et plasma azote (voir **chapitre 4**). Toutes les mesures ont été effectuées par Julien Barjon et Alexandre Plaud au GEMaC, dans un microscope électronique type JEOL 7001F, l'échantillon étant refroidi à l'hélium liquide (5K). Un faisceau d'électrons de 5 keV et un courant de 1 nA a été employé, à l'exception d'une mesure unique à 2 keV. Les analyses ont montré la bonne cristallinité de ces îlots, se traduisant par une forte luminescence dans l'UV.

## 2.5 Préparation des échantillons

### 2.5.1 Préparation des substrats

Les substrats de nickel utilisés dans ce travail ont été de deux natures différentes: feuilles polycristallines et substrats monocristallins (111). Des feuilles polycristallines de 25 ou 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été achetées chez Alfa-Aesar, et nécessitent une découpe manuelle et un aplanissement avant toute utilisation. Les substrats spécifiés comme étant monocristallins nous ont été fournis par la société Alineason, déjà sciés en  $1 \times 1 \text{cm}^2$  (épaisseur 1 mm).

Avant l'introduction dans le bâti de croissance, tous les échantillons sont nettoyés sous ultrasons à température ambiante pendant 20 minutes dans l'acétone puis dans l'isopropanol, avant un dernier traitement de désoxydation à  $\sim 50^\circ\text{C}$  dans de l'acide acétique pour une durée de 15 minutes. Les substrats ont été systématiquement recuits à  $1000^\circ\text{C}$  dans le bâti MBE pour une durée minimale de 1 heure avant croissance. Cette étape de recuit vise à éliminer une partie des espèces carbonées adsorbées sur les substrats de Ni [20] mais aussi à élargir les grains de Ni [21]. Toutes les étapes de traitement antérieures à la croissance sont schématisées dans la [figure 2.19](#).

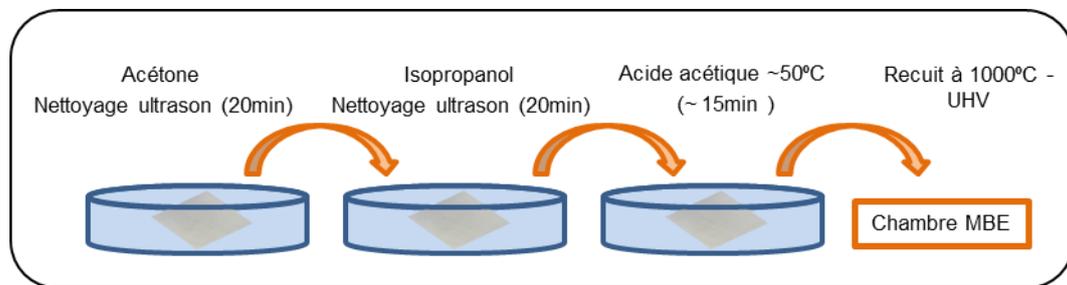


Figure 2.19: Étapes de traitements antérieures à la croissance de BN.

Un prétraitement particulier a été aussi étudié et présenté dans le **chapitre 4**. Il s'agit d'un pré-recuit à  $1050^\circ\text{C}$  dans un four CVD sous 10 sccm d'hydrogène à la pression de 10 Torr. Ce pré-recuit est suivi du traitement  $1000^\circ\text{C}$  dans le bâti MBE. Le recuit sous pression d'hydrogène avait initialement été envisagé afin d'étudier un recuit initial à une température supérieure à ce qui est réalisable dans le bâti MBE ( $1000^\circ\text{C}$ ), afin d'augmenter la taille des grains [22]. Cependant, ce traitement a surtout favorisé une plus grande rugosité de surface, ce que nous avons exploité au **chapitre 4**.

### 2.5.2 Transfert par gravure chimique

Nous avons dans certains cas été amenés à transférer le BN, notamment afin d'éliminer toute interaction entre BN et Ni. Nous nous sommes basés sur un procédé de gravure chimique initialement développé à l'IEMN pour transférer du graphène [23]. Ce procédé est formé de quatre étapes principales:

1. Une couche de résine est enduite sur la face du substrat à conserver, puis chauffée à 90°C afin de sécher cette résine.
2. le substrat est ensuite gravé. Nous avons utilisé une solution de 20 g de FeCl<sub>3</sub> anhydre dilué dans 100 ml d'eau. La gravure est réalisée dans un bain marie à 60°C. Une fois le Ni complètement gravé, la couche de résine déposée sur le BN flotte à la surface de la solution et peut-être récupérée à l'aide d'une cuillère.
3. La troisième étape consiste à transférer la couche BN+résine flottante sur un substrat, par exemple de Si (001) désoxydé. L'échantillon est d'abord transféré dans au minimum 5 bains successifs d'eau pour éliminer au mieux toute trace de FeCl<sub>3</sub>, puis sur le substrat choisi. Une fois transféré, l'eau est évacuée par aspiration puis l'échantillon substrat+BN+résine est chauffé à 90°C pour éliminer toute trace d'eau.
4. Nous procédons enfin au nettoyage de la résine (acétone puis alcool à chaud).

# Références Bibliographiques

- [1] K. Klosek et al., *Optimization of nitrogen plasma source parameters by measurements of emitted light intensity for growth of GaN by molecular beam epitaxy*, Thin Solid Films, 534, 107, (2013).
- [2] W. Auwarter et al., *Synthesis of One Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine (ClBNH)<sub>3</sub>*, Chem. Mater., 16, 343, (2004).
- [3] Berns et al., *Cubic boron nitride synthesis in low-density supersonic plasma flows*, Appl. Phys. Lett., 68, 2711, (1996).
- [4] Hemmi Adrian, *Large Scale Single Layer Hexagonal Boron Nitride Growth, Process Control and Application*, PhD thesis, University of Zurich, (2014).
- [5] J. Chastain, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, (1992).
- [6] C. J. Powell et al., *NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database*, Version 1.3, Standard Reference Data Program Database 82, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2011).  
<https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-82>.
- [7] [www.synchrotron-soleil.fr](http://www.synchrotron-soleil.fr)
- [8] M. T. Postek et al., *Scanning electron microscopy: a student's handbook*, Ladd Research Industries, (1980).
- [9] T. Maitland et al., *Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples*, Springer, 41-75, (2007).
- [10] V. Randle et al., *Introduction to Texture Analysis: Macrotecture, Microtexture & Orientation Mapping (2nd edition)*, Pp. 456. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, (2010).
- [11] S. Reich et al., *Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B, 71, 205201, (2005).
- [12] Yangdi Li, *Innovative synthesis and characterization of large h-BN single crystals: from bulk to nanosheets*, thèse de doctorat, Université de Lyon, (2019).
- [13] I. Stenger et al., *Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals, 2D Materials*, 4, 031003, (2017).
- [14] T. Kuzuba et al., *A low frequency Raman-active vibration of hexagonal boron nitride*, Solid State Communications, 25, 863, (1978).
- [15] Qiran Cai et al., *Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride*, Nanoscale, 9, 3059, (2017).

- [16] Lu Hua Li et al., *Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets*, ACS nano, 8, 1457, (2014).
- [17] Roman V. Gorbachev et al., *Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures*, small, 7, 465, (2011).
- [18] Alexandre Plaud, *Excitons dans le nitrure de bore lamellaire : étude des phases hexagonale, rhomboédrique et d'hétérostructures 2D*, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2020).
- [19] Ophélie Lancry, *Etude par micro-spectrométrie Raman de matériaux et de composants microélectroniques à base de semi-conducteurs III-V grand gap*, thèse de doctorat, Université de Lille, (2009).
- [20] S. Mroz et al., *Carbon and sulphur on the [111] and [001] faces of nickel during thermal treatment in ultra-high vacuum and in an oxygen atmosphere*, Vacuum, 26, 61, (1976).
- [21] Bruno Dlubak et al., *Graphene-passivated nickel as an oxidation-resistant electrode for spintronics*, ACS Nano, 6, 10930, (2012).
- [22] P.C. Mende et al., *Characterization of hexagonal boron nitride layers on nickel surfaces by low-energy electron microscopy*, Surf. Sci., 659, 31, (2017).
- [23] G. Deokar et al., *Towards high quality CVD graphene growth and transfer*, Carbon, 89, 82, (2015).



## *Chapitre 3*

### *Croissance de h-BN par MBE à partir de borazine*

# Table des matières

<b>Chapitre 3: Croissance de h-BN par MBE à partir de borazine .....</b>	<b>84</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>84</b>
3.1 Optimisation de la croissance .....	85
3.1.1 Modélisation XPS employée .....	86
3.1.2 Effet de saturation de l'épaisseur du BN .....	88
3.2 Couplage BN/substrat .....	91
3.2.1 Liaisons BN-Ni .....	91
3.2.2 BN de nature métallique.....	93
3.2.3 Détection des $\pi$ plasmons après transfert .....	97
3.3 Distribution spatiale du h-BN .....	99
3.3.1 Détection du mode Raman $E_{2G}$ dans h-BN .....	99
3.3.2 Répartition spatiale du h-BN.....	102
<b>Conclusion.....</b>	<b>106</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>107</b>

# *Chapitre 3 – Croissance de h-BN par MBE à partir de Borazine*

## **Introduction**

Du nitrure de bore hexagonal a été synthétisé par MBE sur des substrats de Ni en utilisant la borazine ( $B_3N_3H_6$ ) comme précurseur. Cette molécule est une source unique de bore et d'azote avec un ratio B:N égal à 1. Divers groupes ont utilisé la borazine pour faire croître du BN. Selon le substrat, la croissance peut s'autolimiter à un plan de BN chimisorbé ou physisorbé [1-3].

Nos analyses XPS après croissance montrent que plusieurs composantes de bore (B1s) et d'azote (N1s) peuvent être détectées; ceci suggère la nature complexe des liaisons à l'interface h-BN/Ni. Tout comme le graphène, cette nature est plutôt liée aux liaisons à l'interface avec le substrat 3D qui peuvent ou non impliquer une hybridation des bandes  $\pi$  du matériau 2D [4]. Dans ce chapitre, l'épaisseur du BN synthétisé a été estimée par photoémission et l'homogénéité par ToF-SIMS. Du fait de l'effet catalytique du substrat de Ni, cette épaisseur est invariante quels que soient les paramètres fixés. Afin de mieux comprendre la nature des liaisons chimiques ainsi que de confirmer si le BN synthétisé par borazine est de nature hexagonale, une étude des niveaux de cœur résolu spatialement a été réalisée sur la ligne du faisceau ANTARES au synchrotron Soleil sur deux échantillons dont un transféré sur Si après gravure chimique du Ni. Les résultats de ces analyses (mesures de photoémission, SEM, Raman, ToF-SIMS) nous permettent de mieux comprendre les mécanismes de croissance du h-BN sur Ni lors de l'utilisation de borazine et de confirmer qu'un fort couplage électronique existe à l'interface entre h-BN et Ni. De plus, nous soulignons dans ce chapitre l'importance de la détection des  $\pi$  plasmons dans les spectres de photoémission pour confirmer la nature hexagonale du nitrure de bore.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons le processus d'optimisation de la croissance et l'effet catalytique du substrat de Ni est démontré. Une étude de ToF-SIMS, de niveaux de cœur et de transfert chimique est ensuite présentée et permet de confirmer la forte interaction entre BN et Ni. Dans la dernière partie, l'homogénéité de la répartition spatiale du h-BN est mise en évidence.

### **3.1 Optimisation de la croissance**

Les principaux paramètres permettant d'optimiser la qualité du matériau sont la température de croissance et la dose du précurseur, cette dernière dépendant de la durée de l'exposition et du flux du précurseur. Concernant la gamme de température, nous avons décidé de la fixer entre 700 et 1050°C. Pour éviter la formation d'un eutectique entre les substrats de nickel et le support d'échantillon en tantale, nous n'avons pas voulu dépasser 1050°C [5]. La limite basse de cette gamme a été choisie de manière à assurer une meilleure cristallinité de matériaux et d'éviter ainsi l'obtention de BN amorphe. En effet nous sommes partis du fait que plus la température est grande meilleure la cristallinité sera, sous réserve qu'il y ait un dépôt.

D'autre part nous avons remarqué que le préchauffage de la borazine n'a aucun effet sur la croissance de BN. La gamme de température utilisée est suffisante pour fragmenter la borazine en surface. C'est ainsi que nous avons décidé de fixer la température de préchauffage à 300°C de manière à éviter tout dépôt de borazine sur la cellule.

Un premier essai de croissance a été réalisé pour une durée de 10 min et avec une pression  $P_{\text{borazine}}=0.1$  Torr, mais aucune trace de BN n'a été détectée en XPS. Nous avons alors augmenté la dose de borazine. Dans la première partie **3.1.1**, les échantillons ont été préparés pour une durée de croissance continue de 2h. Dans la seconde partie **3.1.2**, le procédé alterne des phases de dépôts et de recuits.

### 3.1.1 Modélisation XPS employée

Concernant le h-BN dans le spectre XPS, les travaux publiés dans la littérature montrent que l'on ne détecte qu'un seul pic de bore dans la gamme 190-191 eV et qu'un seul pic d'azote vers 397.6-398.7 eV [6-8]. La présence de ces deux pics traduit la présence des liaisons B-N. D'autre part pour confirmer la nature bidimensionnelle des liaisons B-N, nous devons détecter des plasmons  $\pi$  à  $\sim 9$  eV des pics principaux B1s et N1s [9-10]. Signalons que les articles qui montrent cette signature caractéristique de liaisons 2D sont rares. La majorité d'entre eux ne présentent que les pics B1s et N1s avec une gamme spectrale réduite en énergie et se contentent d'étudier la stœchiométrie du matériau par l'intermédiaire du ratio B:N, confirmant à l'aide d'autres mesures qu'il s'agit du h-BN. Après avoir réalisé plusieurs essais de croissance de BN en n'utilisant que la borazine, nous constatons que deux maxima séparés sont observés pour le pic B1s et un seul pour l'azote (figure 3.1), mais jamais les  $\pi$  plasmons n'ont été détectés.

N.B: après cette série de tests de croissance et pour une question de durée d'analyse, nous avons décidé de ne mesurer la présence des  $\pi$  plasmons que pour le spectre N1s, l'azote ayant un facteur de sensibilité plus grand que celui du bore.

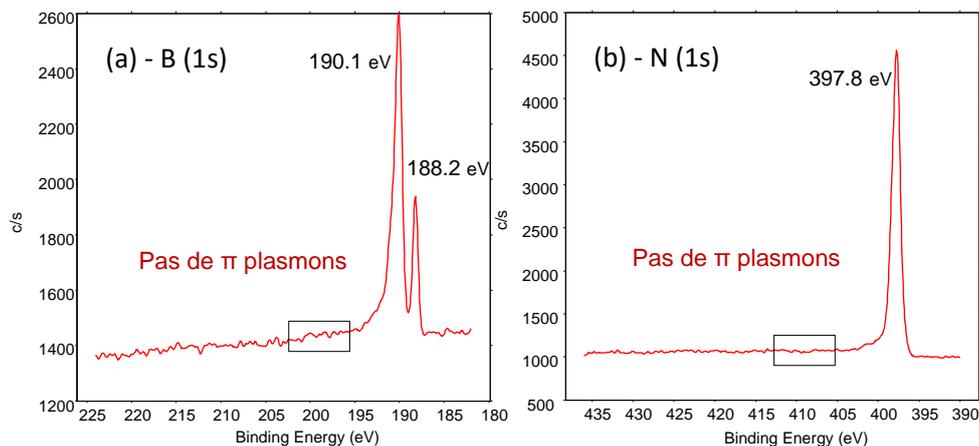
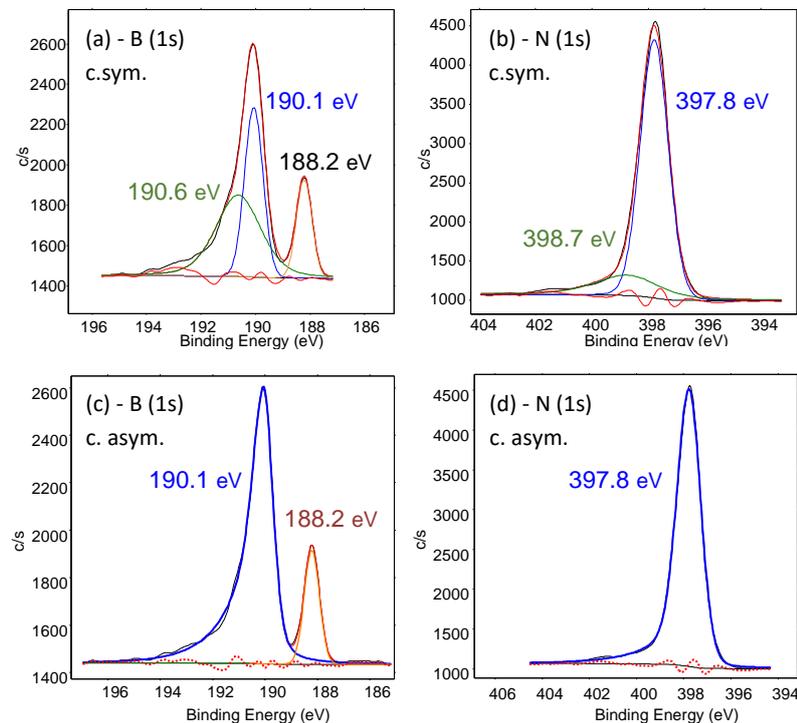


Figure 3.1: Spectres XPS des niveaux de cœur B1s (a) et N1s (b) obtenus après une croissance de 2h à 800°C avec  $P_{\text{borazine}} = 0.1$  Torr. Dans les deux cas, les  $\pi$  plasmons ne sont pas détectés.

Concernant l'observation d'un pic à 188.2 eV (voir figure 3.1-a), son origine n'a pu être déterminée avec certitude. Il pourrait correspondre à des liaisons B-Ni [11-12] ou à des

liaisons B-B [12-14]. Par contre, grâce à des mesures de photoémission nous avons pu montrer qu'il s'agit d'un pic d'interface entre le BN et le nickel et ceci indépendamment de son origine B-B ou B-Ni (voir l'annexe 1).

Des mesures XPS représentatives après croissance de h-BN sont présentées sur la [figure 3.2](#). Le h-BN étant un semi-conducteur à large bande interdite [15], nous avons essayé de modéliser les pics de bore et d'azote par des composantes symétriques bien adaptées dans le cas des matériaux isolants. Deux composantes doivent alors être prises en considération. Les deux paires de composantes [vertes](#) et [bleues](#) se trouvent dans la gamme des positions énergétiques correspondant à du h-BN mais dont la stœchiométrie B:N  $\neq 1$  (B:N=3.1 et B:N=0.51). L'ajustement à 2 composantes n'étant pas très fiable dans ce cas, nous avons décidé d'utiliser un ajustement de nature asymétrique ([figure 3.2-c-d](#)) convenant le mieux pour des matériaux de nature métallique. Ce caractère étant suggéré par plusieurs articles dans le cas du h-BN/Ni [1,16].



[Figure 3.2](#): Spectres XPS des niveaux de cœur B1s (a,c) et N1s (b,d), et modélisation avec 2 composantes symétriques (a,b) ou 1 composante asymétrique (c,d).

En utilisant une seule composante asymétrique tracée en bleu pour chacun des pics B1s et N1s, nous remarquons dans la [figure 3.2-c-d](#) que l'ajustement de courbes est très correct. Le ratio B:N déduit de l'intensité de ces deux pics asymétriques vaut 1.04, correspond à la stœchiométrie attendue dans le h-BN. Le fait que la modélisation des courbes soit bien adaptée avec des composantes asymétriques peut signifier que le BN synthétisé possède un caractère métallique, suggérant une forte interaction entre le BN et le substrat de nickel qui induirait une conduction de type métallique dans le BN. Ce caractère métallique semble être cohérent avec la non détection des  $\pi$  plasmons, caractéristiques d'un matériau 2D.

### 3.1.2 Effet de saturation de l'épaisseur du BN

Tout en variant la dose de borazine, nous avons commencé par examiner l'effet de la température sur la quantité du BN déposé. Nous nous sommes basés sur le modèle à une seule couche de BN d'épaisseur constante (voir [chapitre 2](#)) pour calculer le paramètre  $d/\lambda$  ([figure 3.3-a](#)) qui reflète l'épaisseur du nitrure de bore après croissance. En parallèle nous avons tracé le ratio B:N qui devrait être égal à 1 dans le cas du BN ([figure 3.3-b](#)).

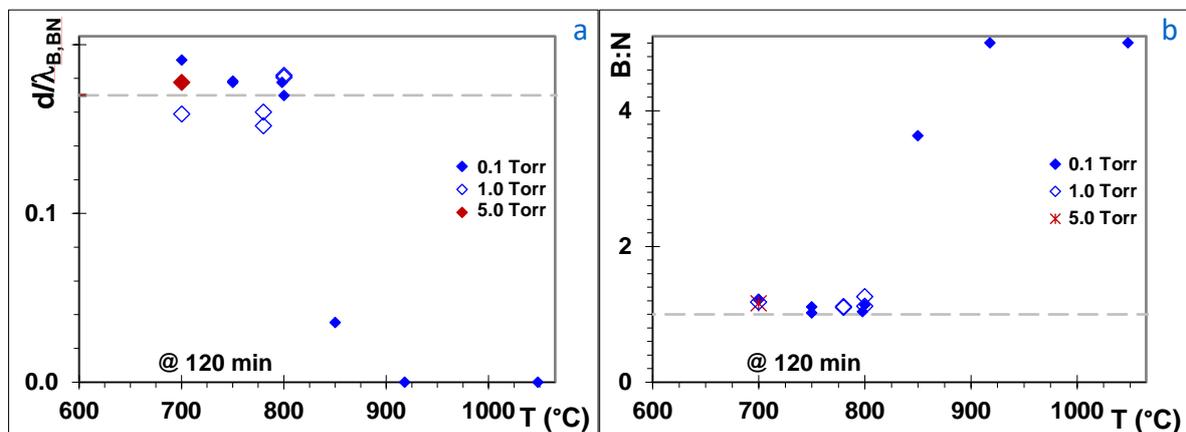


Figure 3.3: Variation du facteur  $d/\lambda$  (a) et du ratio B:N (b) en fonction de la température de croissance. Température de préchauffage de la borazine fixée à 300°C et durée de croissance à 2h.

En comparant les deux graphes de la [figure 3.3](#) nous constatons qu'au-dessus de 850°C la quantité de nitrure de bore déposé diminue, probablement du fait de la sublimation de l'azote à ces hautes températures. Il est également remarquable que le ratio  $d/\lambda$  entre 700°C et 800°C soit constant, égal à  $0.17 \pm 0.02$  pendant ces essais isochrones, quelle que soit la

pression de borazine utilisée, 0.1, 1 ou 5 Torr. En considérant une valeur de  $\lambda_{B,BN}$  de 3.3 nm [17], le ratio mesuré correspond à une épaisseur de BN de  $\sim 1.7$  ML.

Des mesures ToF-SIMS sur un même échantillon montre que le signal de  $^{10}B$ N est détecté de façon homogène sur toute une surface de  $500 \times 500 \mu m^2$  (figure 3.4). Ceci confirme donc que les couches sont homogènes à l'échelle des mesures réalisées en XPS pour lesquelles la dimension des zones sondées est de  $400 \times 400 \mu m^2$  et justifie l'utilisation du modèle à une couche d'épaisseur homogène pour calculer le facteur  $d/\lambda$ .

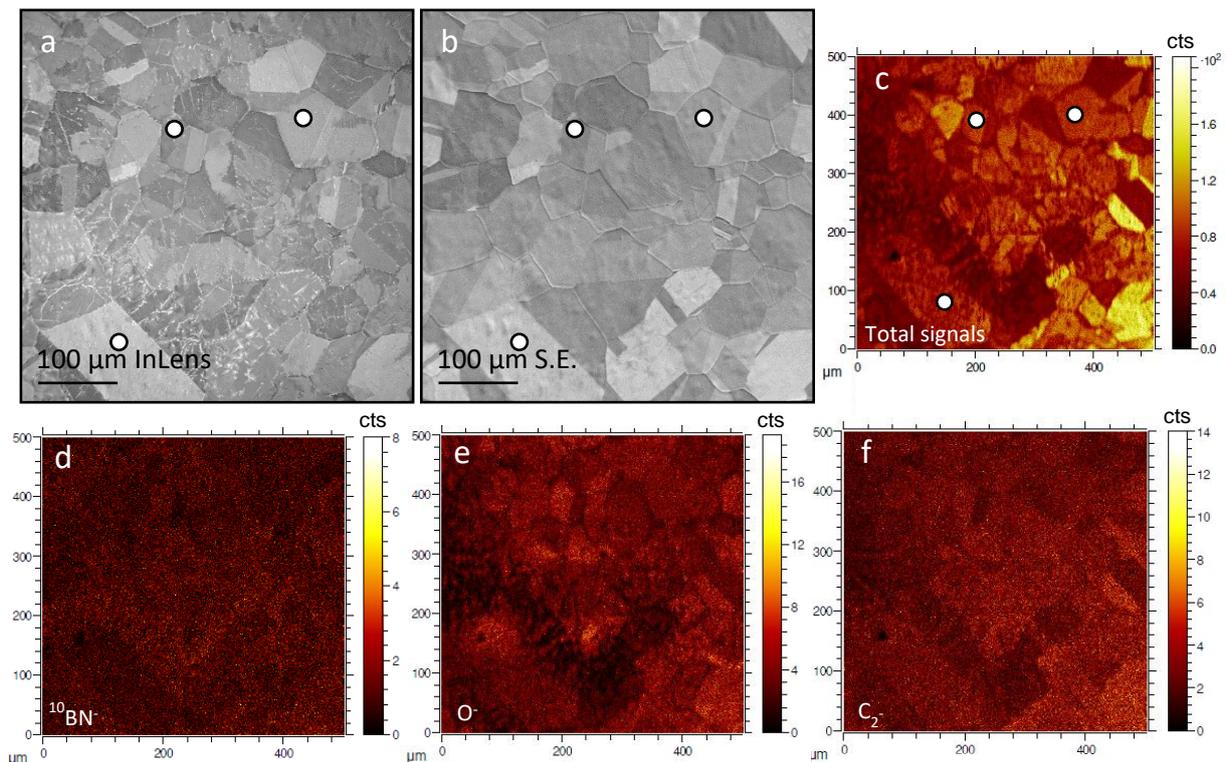


Figure 3.4: a-b Images SEM en mode InLens (a) et S.E. (b) d'un échantillon sur lequel on a réalisé une croissance de BN à  $800^{\circ}C$  pendant 2h avec  $P_{borazine} = 0.1$  Torr. c-f: Cartographie ToF-SIMS de la même zone qu'en (a) et (b), respectivement pour le signal total,  $^{10}B$ N $^{-}$ , O $^{-}$  et C $_2$  $^{-}$ . Les marques blanches dans a, b et c montrent la correspondance entre images SEM et cartographie ToF-SIMS.

Le fait d'avoir un effet de saturation à environ 1.7 ML quels que soient les paramètres fixés, peut s'expliquer par un effet catalytique du substrat de nickel. Une fois qu'une couche de BN est formée, l'interaction directe Ni-borazine disparaît et le substrat n'a plus d'impact pour

décomposer la molécule. Cet effet catalytique est en bon accord avec la littérature concernant la croissance de BN à partir de borazine [1-3].

Pour essayer d'augmenter l'épaisseur du film au-delà de 1.7 ML, nous avons préparé deux échantillons complémentaires notés A et B, dont les étapes de croissance sont décrites dans le tableau ci-dessous:

Echantillon	Phase initiale	d <sub>initiale</sub> (ML)	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	d <sub>finale</sub> (ML)
A	Aucune croissance	0	<b>Dépôt</b> 3h/300°C/5 Torr	Recuit 150min/700°C	1.7
B	Croissance 2h/800°C/0.1 Torr	1.7	<b>Dépôt</b> 2h/300°C/0.1 Torr	Recuit 160min/700°C	1.7

**Tableau 1:** Principales étapes de croissance réalisées sur les échantillons A et B ainsi que l'épaisseur de BN estimée à partir des mesures XPS.

L'échantillon A a été synthétisé à 300°C. Par comparaison à la gamme précédemment utilisée (entre 700 et 1050°C), il s'agit d'une basse température de croissance et nous pouvons supposer que le coefficient de collage sera de l'ordre de 1. À cette température de croissance nous sommes censés favoriser un dépôt de BN plus épais mais plus amorphe car la mobilité des atomes adsorbés est alors faible et ne permet pas d'obtenir une bonne cristallinité. Pour cet échantillon on a fait croître le BN pendant 3h et en multipliant la dose de borazine par 50. Après cette première étape de dépôt, nous avons procédé à un recuit graduel de façon à homogénéiser et recristalliser le BN déposé d'une manière progressive. La température de la dernière étape du recuit a été choisie à 700°C, inférieure à celle de sublimation du BN (850°C). Suite à un recuit de 150 min, le facteur  $d/\lambda$  mesuré était égal à 0.18. Malgré la dose élevée de borazine à laquelle l'échantillon A a été exposé à basse température, l'épaisseur sature toujours à ~1.7 ML.

L'échantillon B a été synthétisé de façon à reprendre le même procédé du premier échantillon (dépôt à 300°C puis recuit à 700°C), mais cette fois-ci sur une surface de nickel comportant une couche de BN préalablement obtenue par le procédé standard à 800°C. L'épaisseur estimée par XPS après ces deux croissances successives sature toujours à environ

1.7 ML. Nous constatons que l'étape de dépôt à basse température n'a pas contribué à l'augmentation de l'épaisseur du BN.

A l'issue de ces mesures, nous pouvons confirmer l'effet catalytique du substrat de nickel sur la saturation de l'épaisseur du BN à  $\sim 1.7$  ML, quelle que soit la dose de précurseur et la température de croissance.

## 3.2 Couplage BN/substrat

La nature asymétrique des pics bore et azote mesurés en XPS suggère des interactions complexes à l'interface BN/Ni. Ces différentes observations nous ont poussés à explorer d'avantage l'interaction de la couche de BN avec le Ni.

### 3.2.1 Liaison BN-Ni

En analysant en ToF-SIMS l'échantillon préparé à partir de borazine (partie 3.1.2) nous avons détecté des fragments de Ni<sup>-</sup>. Ceci est corrélé avec les mesures d'épaisseur en XPS puisque la profondeur d'analyse en ToF-SIMS en mode statique en bombardant la surface avec des ions Bi<sup>+</sup> est de  $\sim 1$  nm [18]. Cette profondeur est supérieure à l'épaisseur de BN déposée ( $\sim 1.7$  ML), il est donc logique de détecter le Ni du substrat. La figure 3.5 présente une comparaison entre les mesures ToF-SIMS obtenues dans des conditions identiques pour l'échantillon contenant du BN et pour une feuille de Ni de référence (sans BN). Sur la figure 3.5-a, un pic correspondant au <sup>10</sup>BN est représenté en bleu à  $m/z \approx 24.02$ . Le pic vert présent sur les deux échantillons à  $m/z = 24.00$  correspond plutôt à des fragments de carbone dus à la contamination à l'air. L'échantillon de BN ayant été préparé plusieurs mois avant celui de Ni de référence, ce pic vert est beaucoup plus intense. Deux autres pics sont détectés sur ces deux échantillons, un à la masse 34.97 et un autre à 82.95 (figure 3.5-b-c). Le premier pic est associé aux ions Cl<sup>-</sup>, le deuxième pic pouvant correspondre à deux fragments différents, CHCl<sub>2</sub><sup>-</sup> ou BNNi<sup>-</sup>. En comparant les intensités du pic du chlore (figure 3.5-b) et en partant du fait que nous ne détectons pas des fragments de BN<sup>-</sup> sur le substrat de Ni vierge (figure 3.5-a), nous pouvons confirmer que la masse à 82.95 provient exclusivement de la détection des

fragments de  $\text{CHCl}_2^-$  pour l'échantillon de Ni, mais résulte principalement des fragments de  $\text{BNNi}^-$  dans l'échantillon de BN (figure 3.5-c).

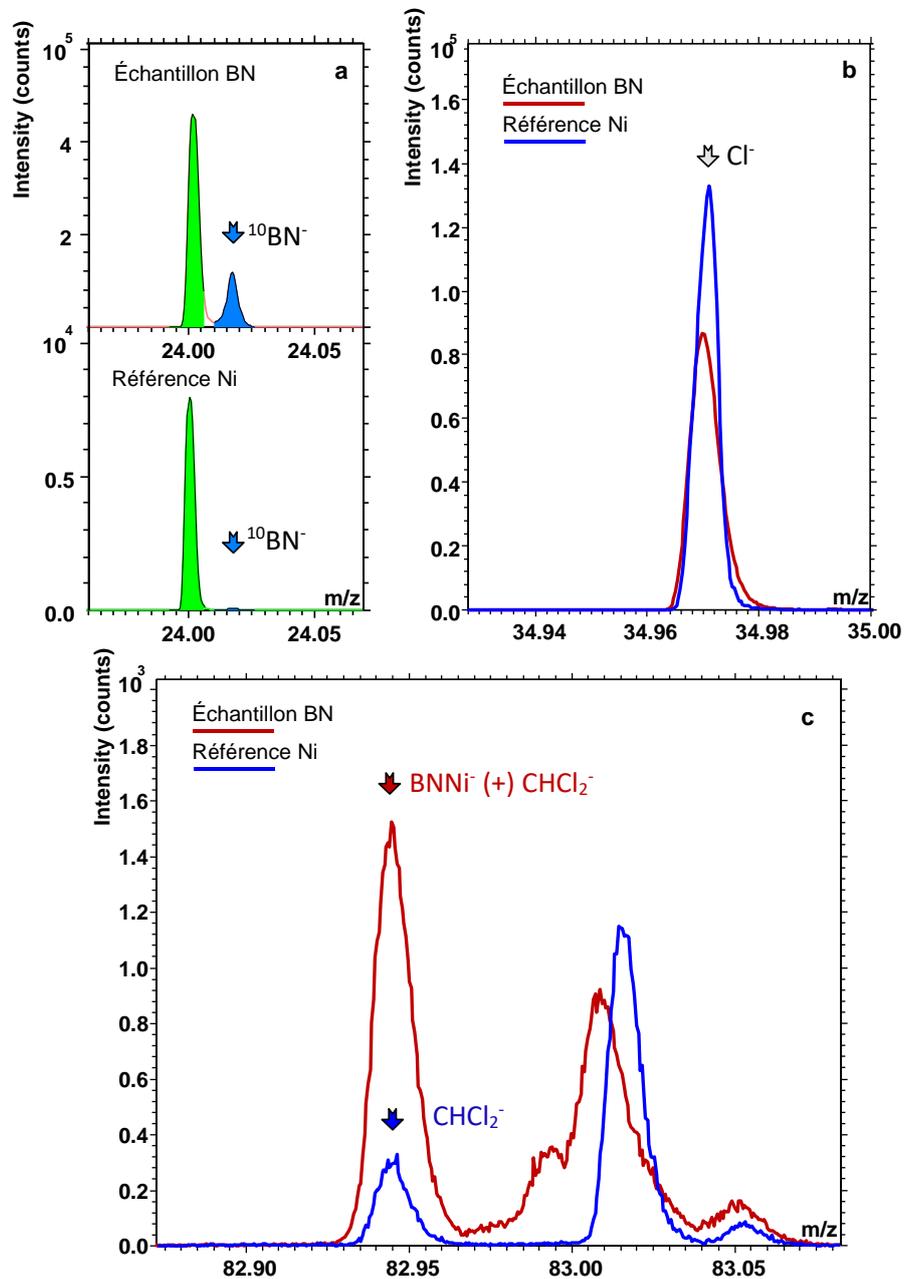


Figure 3.5: Masses atomiques de  $^{10}\text{BN}^-$  (a),  $\text{Cl}^-$  (b) et  $\text{BNNi}^-$ ,  $\text{CHCl}_2^-$  (c) détectées sur le même échantillon mentionné en 3.1.2 et sur une feuille de Ni vierge de référence. Le pic à  $m/z=24$  dans (a) correspond à du  $\text{C}_2^-$ .

La présence de fragments  $\text{BNNi}^-$  dans les mesures ToF-SIMS montre que le BN synthétisé est fortement couplé au substrat de Ni. C'est un argument qui permet de justifier a posteriori la

modélisation asymétrique adoptée pour les mesures XPS, liée au caractère métallique du BN induit par les liaisons BNNi.

### 3.2.2 BN de nature métallique

Au synchrotron Soleil, nous avons fait des mesures de photoémission sur un échantillon préparé par borazine sur Ni à 800°C/ 0.1 Torr pendant 2h de croissance. Le but de cette mesure était de mieux connaître la structure atomique à l'interface, l'éventuel couplage entre BN et Ni et aussi d'étudier la distribution spatiale du BN avec une résolution beaucoup plus précise que celle utilisée à l'IEMN. Sur la ligne Antares, la taille de faisceau pour des photons d'énergie ~700 eV est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , bien inférieure à celle des mesures XPS réalisées à l'IEMN (~400  $\mu\text{m}$ ). Avant de débiter l'analyse sur la ligne du faisceau ANTARES, tout échantillon a été recuit sous UHV à 700°C afin d'éliminer toute contamination possible (carbone et/ou oxygène) résultant du transfert à l'air. Cette température de recuit a été choisie inférieure à la température de croissance pour éviter une modification des propriétés du BN.

L'analyse sur cet échantillon s'est limitée à une étude cartographique du niveau de cœur N1s sur une zone de dimensions 100x80  $\mu\text{m}^2$  (figure 3.6). La cartographie d'intensité du niveau N1s (figure 3.6) montre que l'azote est détecté partout en surface. Il est à noter que les minima d'intensité (zones bleues) ne correspondent pas à un signal nul. En effet: un signal N1s est détecté dans ces zones bleues moins intense que celui des zones vertes, jaunes, et oranges. Cette répartition d'intensité implique une couche de BN non parfaitement homogène. Ce résultat pourrait expliquer nos observations précédentes réalisées à l'IEMN qui prédisaient la présence de plus qu'un plan de BN (~1.7 ML).

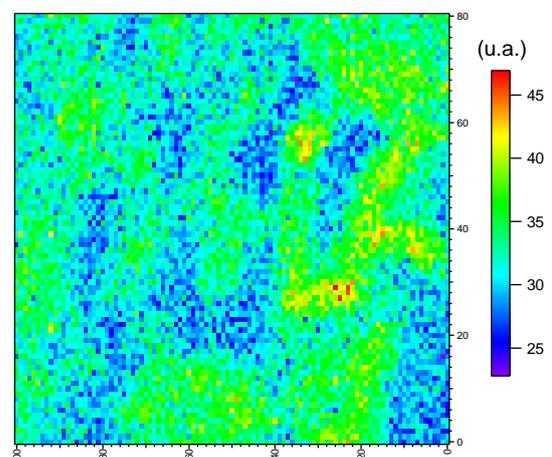


Figure 3.6: Cartographie d'intensité du niveau du cœur N1s du BN synthétisé sur Ni montrant que le BN est détecté partout sur la surface (énergie photonique 700 eV temps d'intégration 500 ms).

Du fait d'un problème de mesure, nous n'avons pas pu mesurer le pic principal de Ni, ce qui nous aurait permis d'en déduire une cartographie d'épaisseur de BN. Cependant nous pouvons déterminer quantitativement l'épaisseur de BN dans les zones vertes (notées V) par rapport aux zones bleues B, ceci en calculant le rapport d'intensité relatives  $I_V/I_B$  basé sur l'équation d'atténuation en photoémission [19]:

$$I_{nd} = I_{\infty} \left[ 1 - e^{-\frac{nd}{\lambda_{N,BN} \sin \theta}} \right]$$

où  $I_{nd}$  est l'intensité mesurée à partir de  $n$  couches de BN,  $I_{\infty}$  est l'intensité d'un nombre infini de couches de BN,  $\lambda_{N,BN}$  est le libre parcours moyen inélastique d'un électron émis par

l'azote dans le BN,  $\theta$  est l'angle d'émission ( $90^\circ$ ) et  $d$  est la distance inter-planaire dans le h-BN (3.33 Å). La valeur  $\lambda_{N,BN}$  a été estimée à 6.8 Å pour une énergie photonique de 700 eV (voir **annexe 2**). Le calcul du rapport d'intensité théorique  $I_V/I_B$  du niveau de cœur N1s est présenté dans le **tableau 2**. Sachant que le rapport expérimental  $I_V/I_B$  est de  $1.4 \pm 0.21$ , il ne peut correspondre à 2 ML ou plus pour la zone B. En effet, si on suppose que l'épaisseur de BN dans la zone B vaut 2 ML (ou plus), nous pouvons noter que le rapport d'intensité maximum vaut alors 1.6 (ou moins), ce qui est incompatible avec le rapport d'intensité maximal déduit de la cartographie ( $I_{orange}/I_{bleu} = 1.8$ ). Clairement, la valeur du rapport expérimental n'est cohérente avec les données expérimentales qu'en supposant une épaisseur de 1 ML pour la zone B et une épaisseur de 2 ML pour les domaines V. Ainsi nous pouvons conclure que la répartition du BN est cohérente avec les mesures de photoémission réalisées à l'IEMN indiquant la présence de 1.7 ML.

V \ B	1 ML	2 ML	3 ML
2 ML	1.61	-	-
3 ML	1.99	1.23	-
∫	∫	∫	∫
11ML	2.57	1.59	1.29
12 ML	2.58	1.60	1.30
13 ML	2.58	1.60	1.30
Valeur Exp	$1.4 \pm 0.21$		

**Tableau 2:** Rapport d'intensité théorique ( $I_V/I_B$ ) du pic N1s en fonction des épaisseurs de BN (2–10 ML pour les régions V et de 1–3 ML pour les régions B). La valeur expérimentale obtenue est notée en bas du tableau.

Les spectres de photoémission correspondants à chaque intensité d'azote sont représentés dans la **figure 3.7**. Les  $\pi$  plasmons ne sont pas détectés sur les spectres, même sur celui le plus intense (courbe orange). Ce résultat est cohérent avec le caractère métallique prédit par l'allure asymétrique des spectres XPS dans la partie **3.1.1**. Cependant, l'asymétrie est moins

marquée sur ces spectres de photoémission (utilisant des photons d'énergie 700 eV) par comparaison aux mesures réalisées à l'IEMN (à 1486 eV). L'énergie cinétique des photoélectrons détectés est plus faible pour les mesures réalisées au synchrotron que pour celles obtenues à l'IEMN.

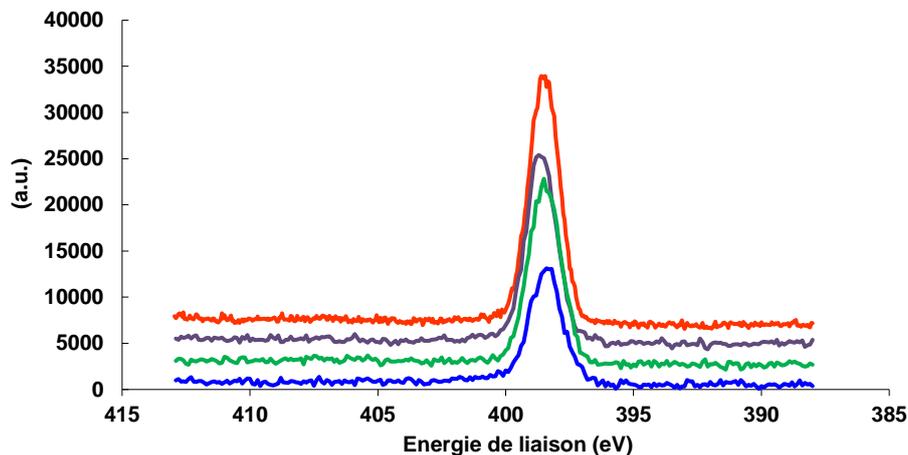


Figure 3.7: Spectres N1s correspondant à chaque intensité d'azote détecté sur la cartographie de la figure 3.6. L'échelle de couleur est identique à celle de la cartographie.

La longueur d'atténuation des photoélectrons est donc plus faible à Antares, et ces mesures sont moins sensibles aux couches plus profondes. Les interactions à l'interface vont donc avoir moins d'impact sur l'asymétrie des pics. Afin de mieux étudier la relation entre intensité et nature des pics N1s, nous avons modélisé les spectres d'azote correspondant à chaque zone par deux composantes symétrique et asymétrique (figure 3.8), puis nous avons examiné la dépendance du rapport des erreurs de simulation à l'intensité du pic N1s (figure 3.9). Nous constatons que plus l'intensité du pic N1s augmente et plus ce rapport s'approche de 1. Autrement dit, une modélisation à un seul pic asymétrique n'est meilleure qu'une modélisation à un pic symétrique que lorsque l'intensité du pic N1s (et donc l'épaisseur de BN) est faible. Nous avons déterminé un facteur d'asymétrie maximal de 0.02 en dessous duquel la modélisation ne nécessite qu'une composante symétrique.

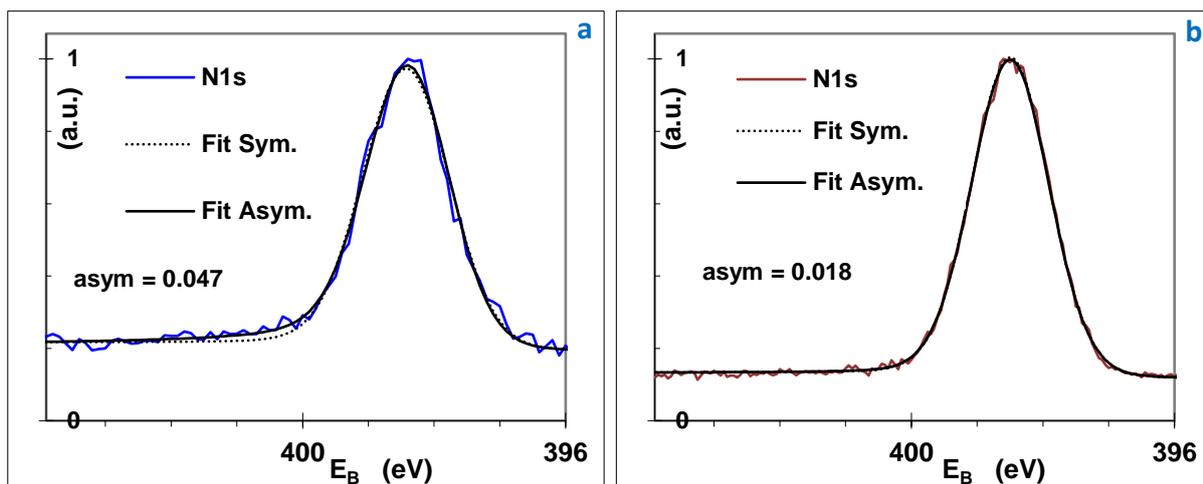


Figure 3.8: Spectres N1s mesurés sur les zones les moins intenses (a) et les plus intenses (b) dans la cartographie de la figure 3.6. Les deux spectres sont modélisés par une composante symétrique ou asymétrique.

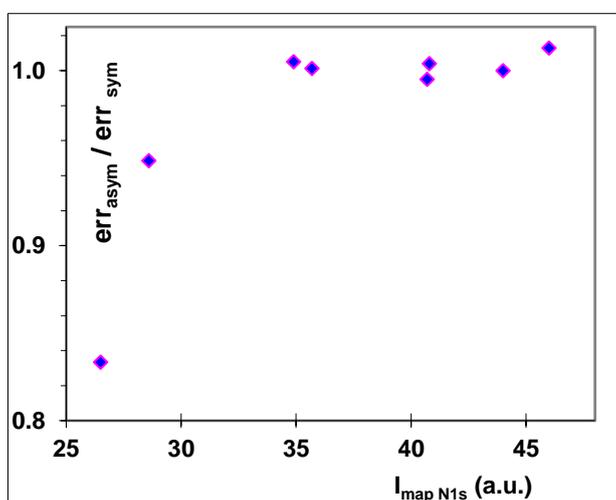


Figure 3.9: Variation du rapport des erreurs de modélisation avec une composante asymétrique et symétrique du spectre N1s mesuré sur la cartographie de la figure.3.6.

En comparant la variation de la position énergétique du pic N1s en fonction de son intensité (voir cartographie à la [figure 3.6](#)), nous remarquons clairement une dépendance croissante de la position à l'intensité. La position énergétique du pic N1s s'approche de 398.6 eV lorsque le BN est épais, et semble être de plus basse énergie lorsque le BN est de faible épaisseur ([figure 3.10](#)). Ceci peut être expliqué par un effet de charge induit par la nature isolante du BN qui serait plus marqué lorsque l'épaisseur du BN augmente.

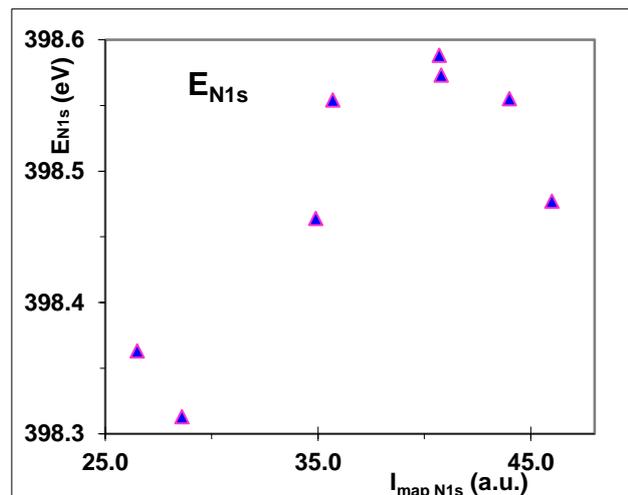


Figure 3.10: Variation de la position énergétique du pic N1s en fonction de l'intensité détectée sur la cartographie de la [figure.3.6](#).

### 3.2.3 Détection des $\pi$ plasmons après transfert

En procédant à une gravure chimique du Ni (voir [chapitre 2](#)), nous avons transféré un film BN préparé à 800°C pendant 2h avec  $P_{\text{borazine}}$  égal à 0.1 Torr, sur un substrat de silicium (111). Après transfert, nous avons détecté les  $\pi$  plasmons dans le spectre XPS de l'azote à -9 eV du pic principal [9-10]. Nous avons remarqué aussi que la nature des pics est passée d'asymétrique sur nickel à symétrique sur silicium ([figure 3.11](#)). Concernant le pic de bore ([figure 3.12](#)), on peut clairement noter la disparition du pic à 188.2 eV ce qui appuie notre interprétation que ce pic soit associé à l'interface BN/Ni (voir annexe 1).

Le changement de la nature des pics de bore et d'azote d'asymétrique en symétrique suggère que la non-détection des  $\pi$  plasmons avant le transfert était due au caractère métallique du BN, autrement dit à la forte interaction avec le Ni. De plus l'apparition des  $\pi$  plasmons indique que le BN synthétisé est de nature bidimensionnelle (2D), donc du h-BN.

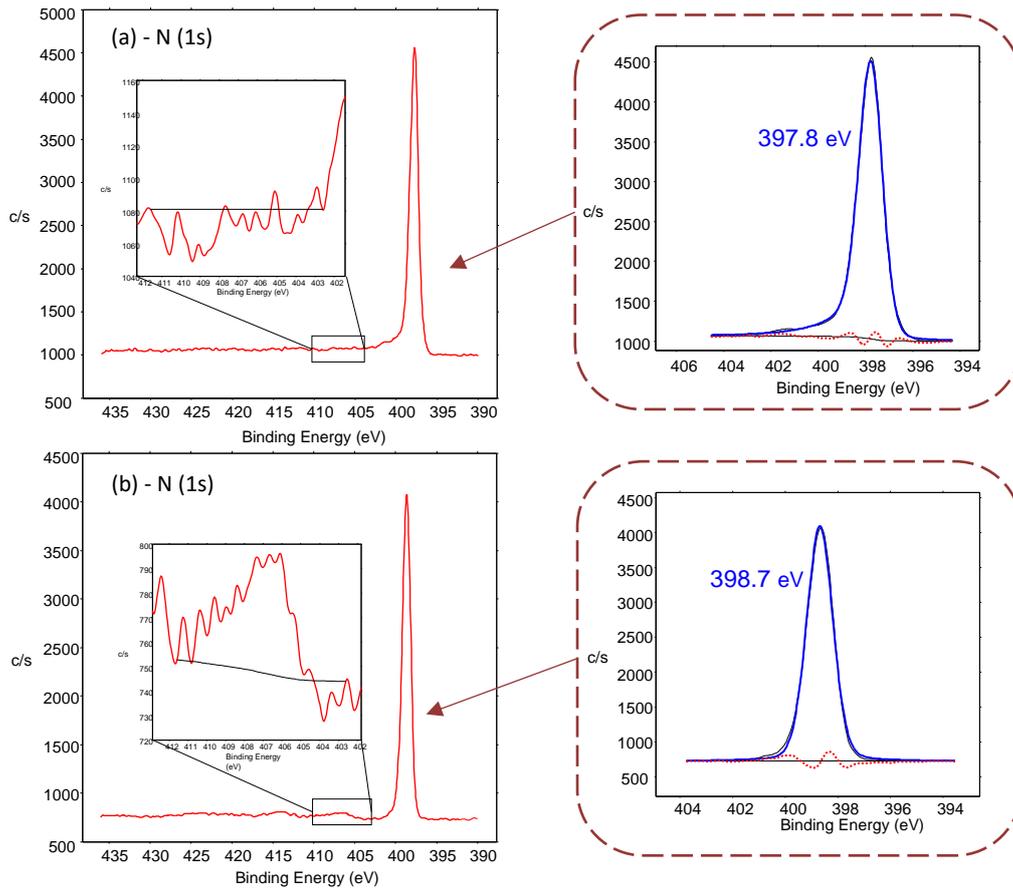


Figure 3.11: Spectres XPS du niveau de cœur N1s obtenus avant (a) et après transfert sur silicium-(b) avec en insert la zone des  $\pi$  plasmons. La modélisation est réalisée par une composante asymétrique en (a) et symétrique en (b).

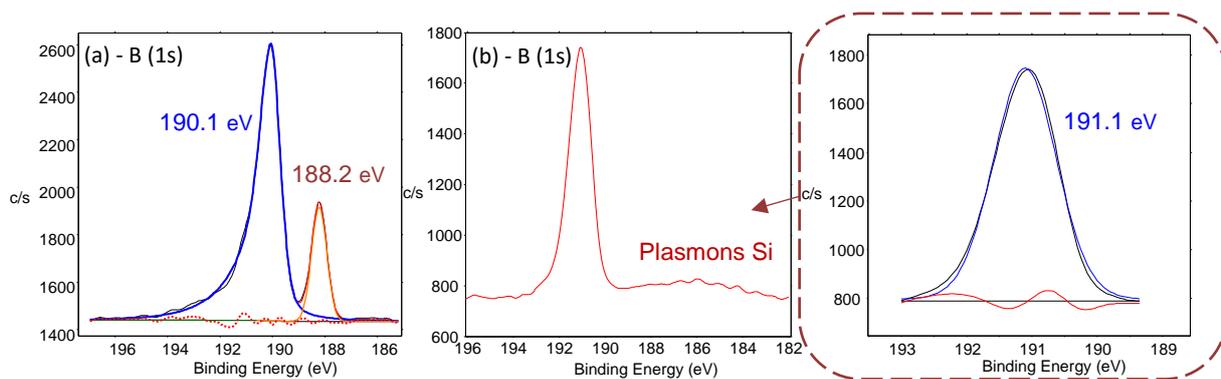


Figure 3.12: Spectres XPS du niveau de cœur B1s obtenus avant (a) et après transfert sur silicium-(b). La modélisation est réalisée par une composante asymétrique en (a) et symétrique en (b).

Il est également important de mentionner qu'après le transfert, les pics de bore et d'azote se sont décalés de  $-1$  eV. Étant donné que la différence énergétique entre les pics B1s et N1s avant transfert ( $E_{N1s}-E_{B1s}$  avant transfert = 207.7 eV) est identique à celle après transfert ( $E_{N1s}-E_{B1s}$  après transfert = 207.6 eV), cela suggère que ce décalage est causé par un effet de charge induit par la nature isolante du h-BN.

En combinant ToF-SIMS, mesures de photoémission résolues spatialement (Antares) ou non (IEMN) après transfert, nous pouvons confirmer que le BN synthétisé à partir de borazine est du BN 2D fortement couplé avec le Ni. Si la structure cristallographique est très proche du h-BN, sa structure électronique est fortement affectée par le couplage avec le Ni métallique. Cette analyse souligne l'importance de la détection des  $\pi$  plasmons pour confirmer le découplage entre h-BN et substrat.

### 3.3 Distribution spatiale du h-BN

Les mesures de ToF-SIMS et de cartographie du signal N1s précédemment décrites (voir parties 3.1.2 et 3.2.2) montrent la présence quasi-uniforme de BN en surface du Ni. D'autre part l'apparition des  $\pi$  plasmons dans les spectres de photoémission après transfert (partie 3.2.3) indique que ce BN est de nature bidimensionnelle (2D). Cependant vue la large zone de sondée utilisées à l'IEMN ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ ), il était intéressant d'étudier la répartition spatiale du h-BN (donc des  $\pi$  plasmons) par des techniques résolues spatialement. C'est ainsi que dans cette partie les résultats Raman obtenus ainsi que des mesures de photoémission résolues spatialement après transfert sont présentées.

#### 3.3.1 Détection du mode Raman $E_{2G}$ dans h-BN

Un des principaux moyens pour confirmer la nature hexagonale du BN synthétisé est la spectroscopie Raman, pour laquelle un pic à  $1370 \text{ cm}^{-1}$  doit être détecté [20]. Sur tous les échantillons synthétisés à partir de borazine, que ce soit avant ou après transfert, très rares sont les zones où ce pic a été détecté. La détection du pic Raman dépend du facteur  $d/\lambda$  déduit des spectres XPS mesurés à l'IEMN: plus ce facteur est grand (BN plus épais) et plus il est probable de détecter un pic Raman sur des zones de dimensions de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ . La figure 3.13-b-c représente deux images SEM obtenues après croissance de BN, comparées à

une feuille de Ni vierge qui n'a subi qu'un recuit dans la même chambre MBE à 1000°C (figure 3.13-a).

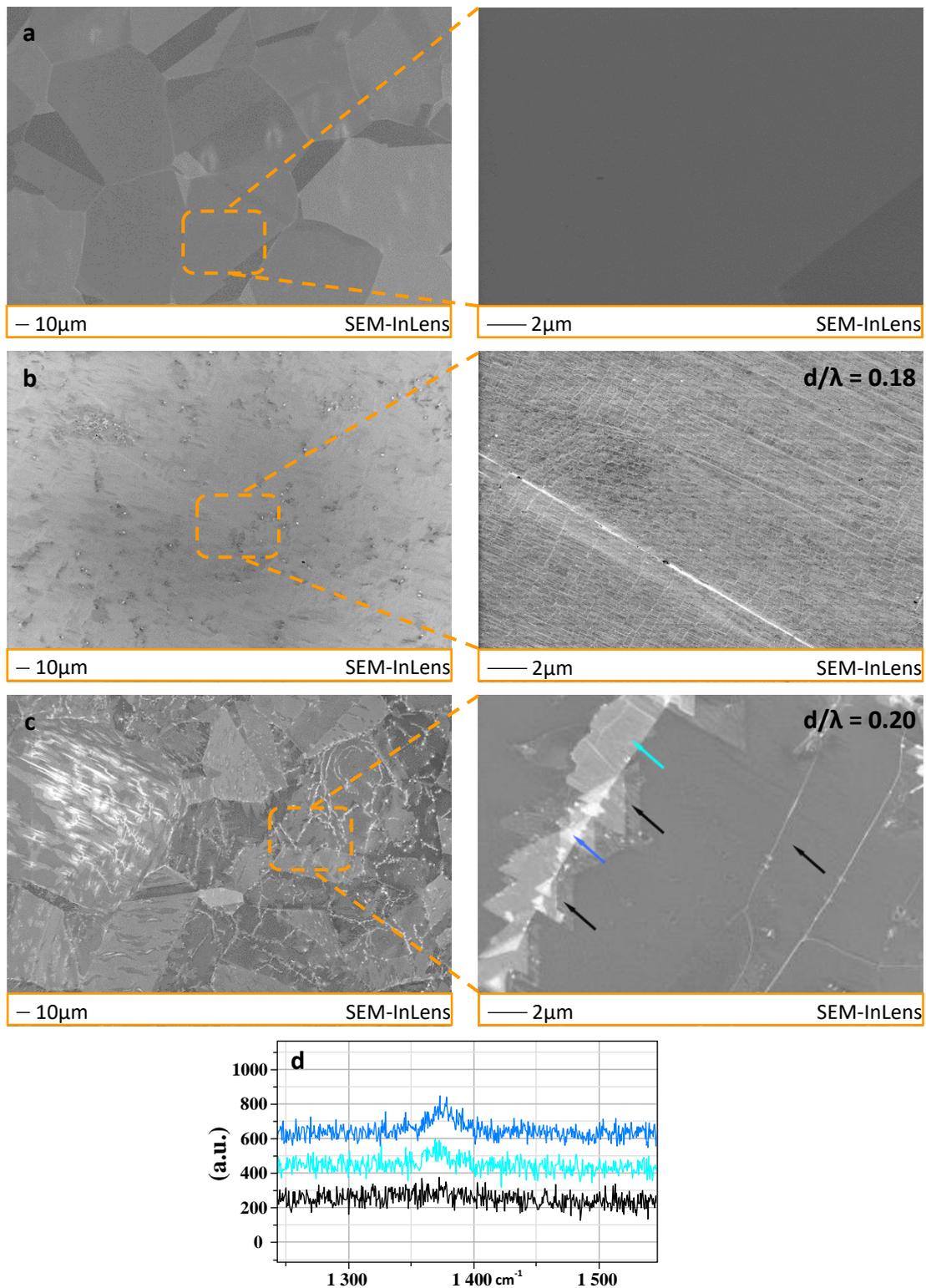


Figure 3.13: Images SEM à faible et fort grossissement. **a:** Substrat de nickel poly-cristallin après recuit MBE à 1000°C. **b:** Substrat de Ni après croissance de BN à 800°C pendant 2h avec  $P_{\text{borazine}} = 1$  Torr. **c:** Même conditions de croissance que celui en (b) mais avec  $P_{\text{borazine}} = 0.1$ Torr. **d:** Spectres Raman détectés sur les zones marquées par des flèches bleues et noires en (c).

Sur l'échantillon illustré à la [figure 3.13-b](#) pour lequel le facteur  $d/\lambda$  est de 0.18, aucun pic Raman n'a été détecté. Cependant, un pic Raman de faible intensité est détecté sur des îlots de dimensions de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  (flèches bleues de la [figure 3.13-c](#)) pour un échantillon ayant un facteur  $d/\lambda$  de 0.20 ([figure 3.13-c](#)). Sa position varie entre  $1372\text{-}1378\ \text{cm}^{-1}$  et sa largeur à mi-hauteur entre  $13\text{-}21\ \text{cm}^{-1}$  (voir [figure 3.13-d](#)).

La détection éventuelle de pic Raman après transfert est identique à celle avant transfert. Des îlots triangulaires de h-BN rarement détectables en surface et de dimensions caractéristiques  $1\ \mu\text{m}$  ont été observés par microscopie électronique. La [figure 3.14-a](#) présente une comparaison entre images optique et SEM obtenues après transfert. La structure observée en surface correspond à une structure en grains, engendrée par la feuille de Ni polycristalline. Sur cet échantillon, deux zones ont été choisies pour faire des mesures Raman ([figure 3.14-b-c](#)). Un pic Raman de faible intensité dont la position correspond au h-BN est détecté sur ces îlots triangulaires, entre  $1368\ \text{et}\ 1369\ \text{cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur entre  $13\text{-}21\ \text{cm}^{-1}$  ([figure 3.14b](#)). Sur toutes les zones indiquées par les flèches noires, représentant la plus grande proportion de l'échantillon, aucun pic Raman n'a été détecté. Sur ces dernières zones des sortes de plis sont observables (marqués par les flèches jaunes) provenant de la contraction du h-BN lors du refroidissement sur Ni [21-23]. D'autre part aucun pic n'a été détecté sur du BN replié pendant le transfert (voir [figure 3.14-c, flèche noire en haut à gauche](#)). Ceci indique la difficulté de détecter un signal Raman caractéristique de h-BN quand l'épaisseur est inférieure ou égale à 2 ML.

La non détection du pic Raman avant transfert peut être comprise comme résultant du fort couplage électronique du h-BN avec le nickel. Après transfert, du fait de l'élimination de ce couplage, l'absence de signal Raman semble résulter de la faible épaisseur de h-BN surtout que ce signal dépend de l'épaisseur [24]. Il n'est donc pas possible d'étudier la répartition spatiale du h-BN après croissance par l'intermédiaire de la spectroscopie Raman.

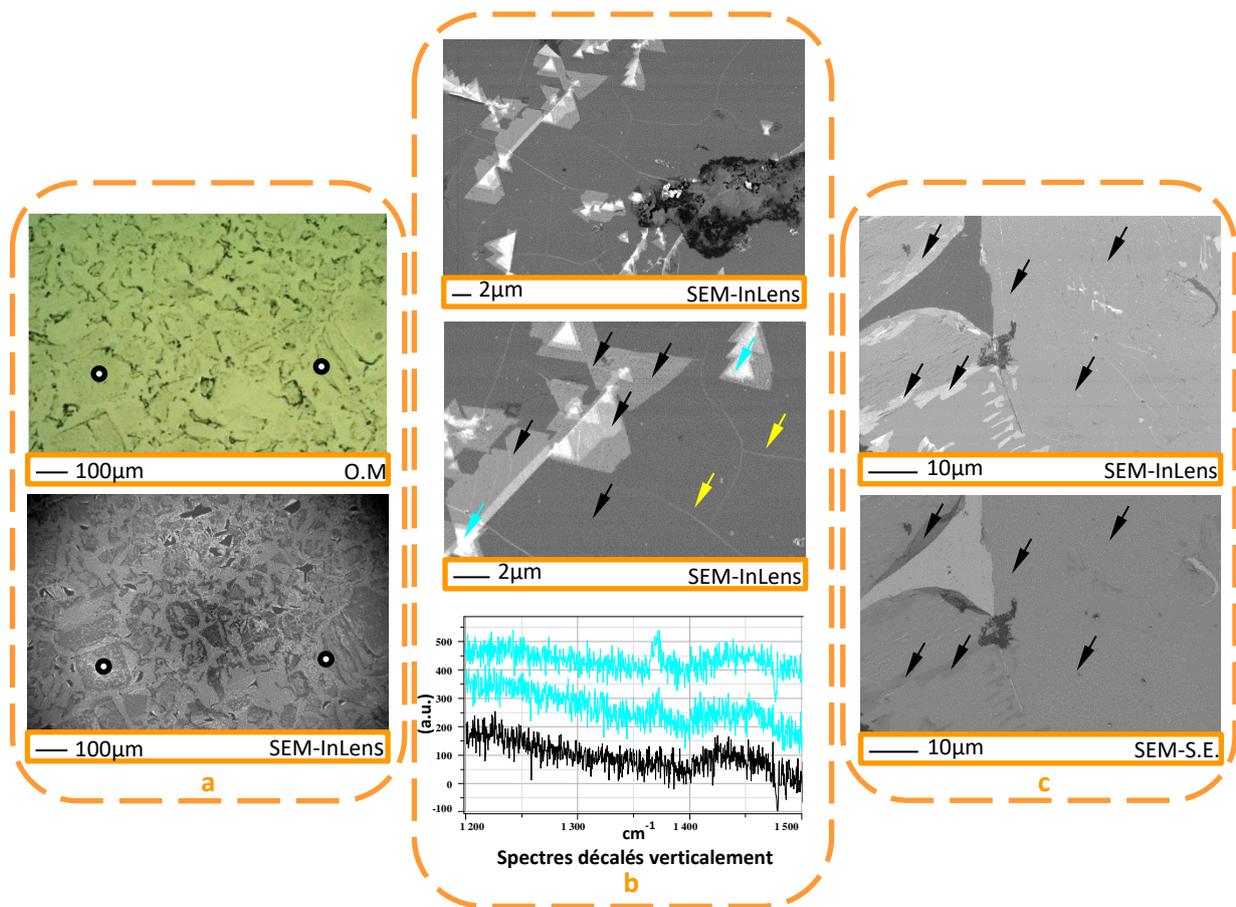


Figure 3.14: a: Images optique et SEM en mode InLens de l'échantillon après transfert. Les marques blanches sont ajoutées pour montrer la correspondance entre ces deux images. b: Images SEM en mode InLens avec un plus grand grossissement qu'en (a) ainsi que les spectres Raman détectés sur les zones marquées par des flèches bleues et noires. Les flèches jaunes montrent des rides apparues après refroidissement. c: Images SEM en mode InLens et S.E. représentant une autre zone où aucun pic Raman n'a été détecté.

### 3.3.2 Répartition spatiale du h-BN

Une étude des niveaux de cœur N1s et B1s a été réalisée sur la ligne Antares au synchrotron SOLEIL sur un échantillon transféré sur Si, dans une zone où aucun pic Raman n'a été détecté (figure 3.15).

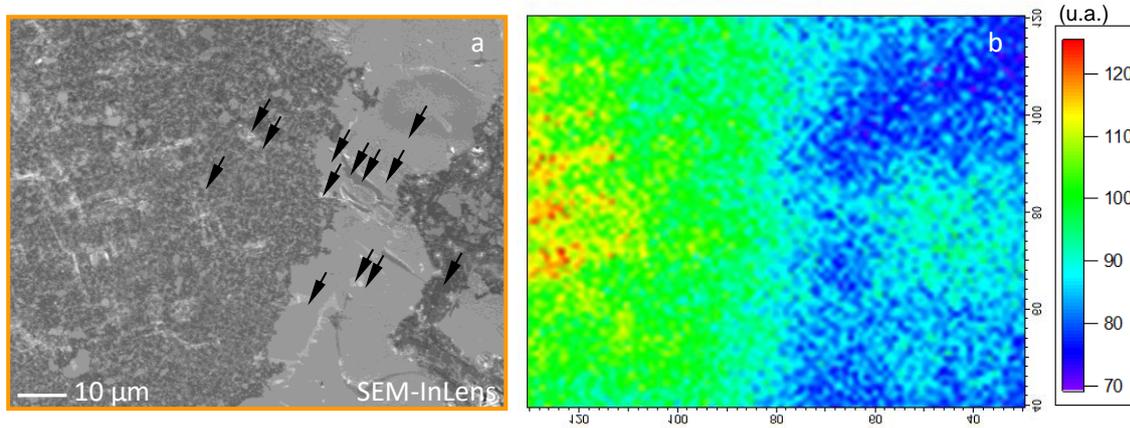


Figure 3.15: a: Images SEM en mode InLens d'une zone après transfert où aucun signal Raman n'a été détecté. Les flèches noires localisent les endroits où les analyses Raman ont été réalisées. b: Cartographie d'intensité du niveau du cœur N1s de la même zone qu'en (a) montrant que l'azote est détecté partout sur la surface (énergie photonique 700 eV, temps d'intégration 1000 ms).

Les spectres de photoémission N1s et B1s représentatifs pour chaque zone de la cartographie 3.15-b sont présentés dans la figure 3.16. En comparant le ratio B:N déduit des différentes mesures, nous trouvons un ratio constant reflétant la composition attendue pour le BN.

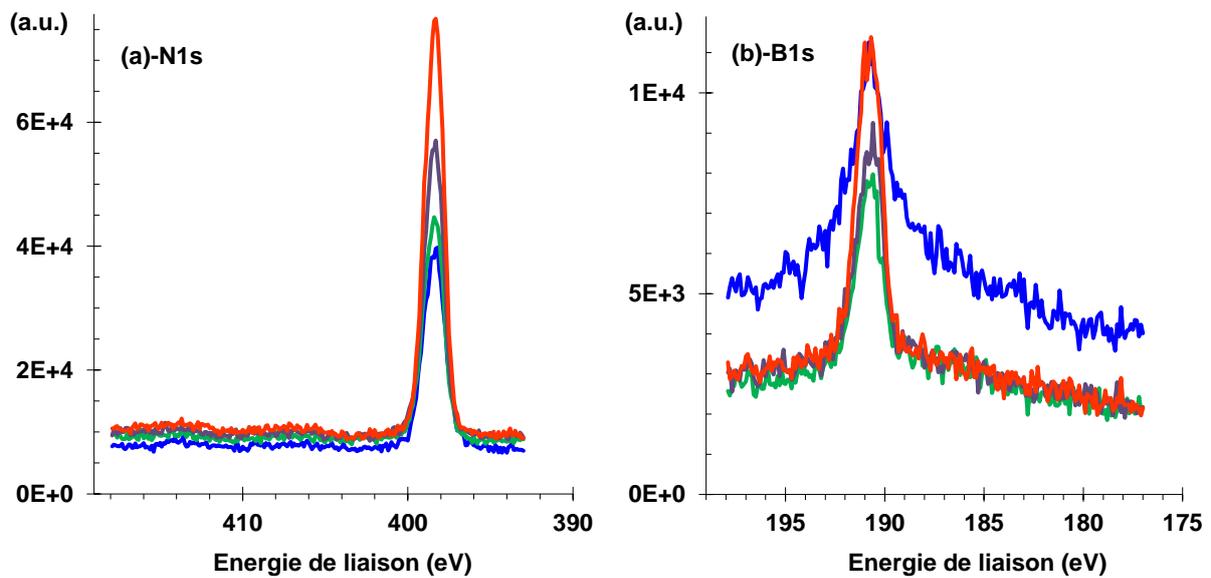


Figure 3.16: Spectres de photoémission N1s(a), B1s(b) mesurés en différents points sélectionnés de la cartographie 3.15-b. L'échelle de couleur est identique à celle de la cartographie.

La différence des positions énergétique  $E_{N1s}-E_{B1s} = 207.7 \pm 0.1$  eV identique à celle trouvée avant transfert. Les  $\pi$  plasmons sont détectés dans tous les spectres N1s à  $\sim 9$  eV du pic principal, même sur celui de plus faible intensité (figure 3.17-a). L'intensité de ces plasmons semble être constante pour une intensité du pic N1s dans la gamme 70-110 et augmente pour les intensités supérieures (donc pour le h-BN plus épais figure 3.17-b).

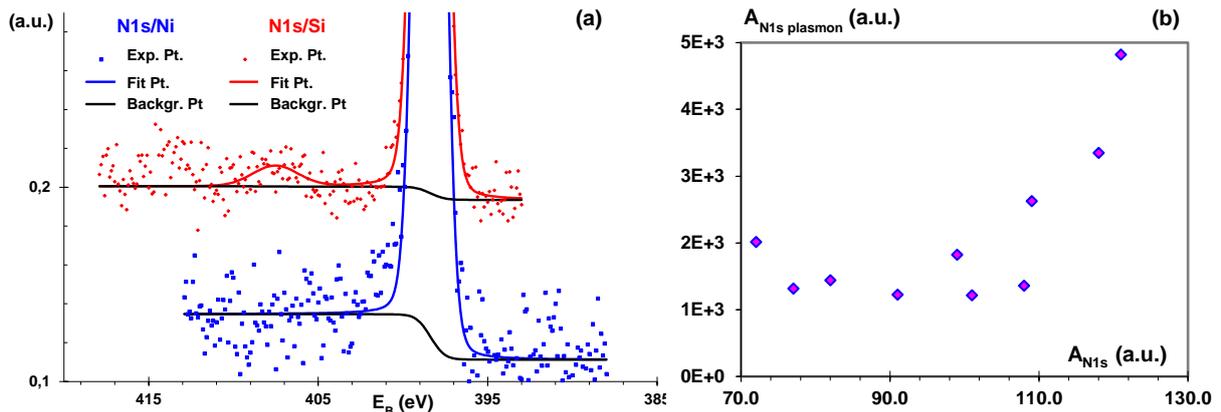


Figure 3.17: (a) Spectres de photoémission N1s détectés sur la cartographie de la figure 3.15.b obtenu après transfert sur Si (courbe rouge) comparé au spectre N1s détecté sur la cartographie de la figure 3.6 sur Ni (courbe bleue). Dans les deux cas les deux spectres correspondent à l'intensité minimale N1s. Les  $\pi$  plasmons sont détectés après transfert sur Si. (b) Variation de l'intensité des  $\pi$  plasmons en fonction de l'intensité du pic N1s.

De même que pour la partie 3.2.2, nous avons estimé l'épaisseur de la couche de h-BN dans les zones vertes V par rapport aux zones bleues B en calculant le rapport des intensités expérimentales  $I_V/I_B$ . Nous trouvons une valeur de  $1.3 \pm 0.25$  correspondant à la première colonne du tableau 3, le rapport d'intensité maximal  $I_{orange}/I_{bleu}$  étant de 1.9. Les zones bleues et vertes correspondent respectivement à 1 et 2 ML. Cette répartition de BN après transfert est cohérente avec celle évaluée avant transfert.

V \ B	1 ML	2 ML	3 ML
2 ML	1.61	-	-
3 ML	1.99	1.23	-
$\int$	$\int$	$\int$	$\int$
11ML	2.57	1.59	1.29
12 ML	2.58	1.60	1.30
13 ML	2.58	1.60	1.30
Valeur Exp	$1.3 \pm 0.25$		

Tableau 3: Rapport d'intensité théorique  $I_V/I_B$  du pic N1s en fonction des épaisseurs de BN (2–10 ML pour les régions V et de 1–3 ML pour les régions B). La valeur expérimentale obtenue est notée en bas du tableau.

Tous ces spectres sont bien modélisés en utilisant une composante symétrique, ce qui est consistant avec la détection des plasmons  $\pi$ . L'ensemble de ces résultats impliquent que du BN 2D (h-BN) est détecté partout en surface après transfert.

# Conclusion

En utilisant la borazine seule, nous avons pu synthétiser par MBE du h-BN homogène de larges dimensions sur des feuilles polycristallines de Ni. La limitation de l'épaisseur estimée à 1.7 ML montre l'effet catalytique du substrat du nickel pour la croissance du h-BN. En combinant mesures de photoémission réalisées à l'IEMN et à Antares, étude ToF-SIMS, nous avons confirmé qu'un fort couplage électronique existe à l'interface h-BN/Ni. La non détection du pic Raman avant transfert résulterait de ce fort couplage électronique entre h-BN et Ni. Ceci est cohérent avec la littérature, pour laquelle un pic Raman correspondant à du h-BN est détecté lorsque ce dernier est synthétisé sur du Rh et transféré sur SiO<sub>2</sub>/Si [25], mais pas sur Ni [4]. D'autre part la non détection de ce pic après transfert sur silicium démontre sa dépendance à l'épaisseur du h-BN [24]. La limite minimale de détection du signal Raman sur Si est supérieure à 2 ML.

L'apparition des  $\pi$  plasmons dans les spectres de photoémission ainsi que la transformation de la nature des pics d'asymétrique en symétrique sont deux facteurs qui confirment le découplage du BN ainsi que la nature hexagonale du nitrure de bore.

Tous les essais de croissance présentés dans ce chapitre ont été réalisés sur des substrats de Ni polycristallin. Nous avons également tenté de faire croître du BN sur un monocristal de Ni orienté (111) mais aussi sur du graphène sur SiC préparé dans le même bâti de MBE. Aucune trace de BN n'a été détectée dans les deux cas, suggérant ainsi que la présence des joints de grains du Ni favorisent la croissance de h-BN.

# Références Bibliographiques

- [1] A. B. Preobrajenski et al., *Adsorption-induced gap states of h-BN on metal surfaces*, Phys. Rev. B, 77, 085421, (2008).
- [2] A. Nagashima et al., *Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni(111) surface*, Phys. Rev. B, 51, 4606, (1995).
- [3] A. B. Preobrajenski et al., *Ni 3d–BN  $\pi$  hybridization at the h-BN/Ni(111) interface observed with core-level spectroscopies*, Phys. Rev. B, 70, 165404, (2004).
- [4] Adrien Allard et al., *Graphene on Metallic Substrates: Suppression of the Kohn Anomalies in the Phonon Dispersion*, Nano Lett., 10, 4335, (2010).
- [5] A. Nash et al., *The Ni-Ta (Nickel-Tantalum) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5, 259, (1984).
- [6] Yuki Uchida et al., *Controlled Growth of Large-Area Uniform Multilayer Hexagonal Boron Nitride as an Effective 2D Substrate*, ACSNano, 12, 6236 (2018).
- [7] Yangxi Song et al., *Van der Waals epitaxy and characterization of hexagonal boron nitride nanosheets on graphene*, Nanoscale Research Letters, 9, 367, (2014).
- [8] Yabo Gao et al., *Toward Single-Layer Uniform Hexagonal Boron Nitride–Graphene Patchworks with Zigzag Linking Edges*, Nano Lett., 13, 3439, (2013).
- [9] Berns et al., *Cubic boron nitride synthesis in low-density supersonic plasma flows*, Appl. Phys. Lett., 68, 2711, (1996).
- [10] R. Trehan et al., *Auger and x-ray electron spectroscopy studies of hBN, cBN, and  $N_2^+$  ion irradiation of boron and boron nitride*, J. Vac. Sci. Technol. A, 8, 4026, (1990).
- [11] Falk Muench et al., *Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickel-boron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts*, Journal of Power Sources, 222, 243, (2013).
- [12] Hui Li et al., *XPS studies on surface electronic characteristics of Ni–B and Ni–P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties*, Applied Surface Science, 152, 25, (1999).
- [13] Baojie Feng et al., *Experimental realization of two-dimensional boron sheets*, Nature Chemistry, 8, 563, (2016).
- [14] Piran R. Kidambi et al., *In Situ Observations during Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Boron Nitride on Polycrystalline Copper*, Chem. Mater., 26, 6380, (2014).
- [15] G. Cassabois et al., *Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap Semiconductor*, Nat. Photonics, 10, 262, (2016).

- [16] A.B. Preobrajenski et al., *Monolayer of h-BN chemisorbed on Cu(111) and Ni(111): The role of the transition metal 3d states*, Surface Science, 582, 21, (2005).
- [17] C. J. Powell et al., *NIST Electron Effective-Absorption-Length Database*, Version 1.3, Standard Reference Data Program Database 82, US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2011, <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-82>.
- [18] [uccs.univ-lille1.fr](http://uccs.univ-lille1.fr)
- [19] M. P. Seah, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (The Cromwell Press, Trowbridge)*, Chap. 13, Sec. 13.5, p. 369, (2003).
- [20] S. Reich et al., *Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B, 71, 205201, (2005).
- [21] Ki Kang Kim et al., *Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition*, Nano Lett., 12, 161, (2012).
- [22] Ji-Hoon Park et al., *Large-Area Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Pt Foil*, ACS Nano, 8, 8520, (2014).
- [23] Xuesong Li et al., *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science, 324, 1312, (2009).
- [24] Roman V. Gorbachev et al., *Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures*, Small, 7, 465, (2011).
- [25] Razado-Colambo et al., *Structural determination of bilayer graphene on SiC(0001) using synchrotron radiation photoelectron diffraction*, Scientific Reports, 8, 10190, (2018).



## *Chapitre 4*

*Croissance de BN-2D par MBE à partir de borazine associée à un plasma N<sub>2</sub>*

# Table des matières

<b>Chapitre 4: Croissance de BN-2D par MBE à partir de borazine associée à un plasma N<sub>2</sub> .....</b>	<b>112</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>112</b>
4.1 Optimisation de la croissance .....	113
4.1.1 Modélisation XPS employée .....	114
4.1.2 Effet de saturation .....	116
4.2 Distribution spatiale du BN .....	123
4.2.1 Couverture bidimensionnelle totale.....	123
4.2.2 $\pi$ plasmons et distribution spatiale .....	125
4.3 Croissance de BN et orientations cristallines .....	131
4.3.1 Substrats polycristallins .....	131
4.3.2 Orientations (111) & (001).....	134
4.3.3 Prétraitement du substrat .....	138
4.4 Phase cristalline du BN-2D .....	142
4.4.1 Cathodoluminescence .....	142
4.4.2 Raman basse Fréquence .....	145
<b>Conclusion.....</b>	<b>147</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>148</b>

# *Chapitre 4 – Croissance de BN-2D par MBE à partir de borazine associée à un plasma N<sub>2</sub>*

## **Introduction**

Contrairement au **chapitre 3** où le seul précurseur était la borazine dont la stœchiométrie vaut naturellement 1, nous étudions dans ce chapitre l'effet d'un excès d'élément V sur la croissance du BN. Les précurseurs sont la borazine (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) associée à l'azote actif généré par la source plasma RF. La température de croissance, sa durée et le ratio borazine/N ont été optimisés. Pour comprendre la nucléation et le comportement de croissance du BN-2D sur Ni, nous combinons spectroscopies de photoémission X (réalisées à l'IEMN et au synchrotron Soleil), ToF-SIMS, microscopie électronique à balayage (SEM), spectroscopies de cathodoluminescence (CL) et Raman.

Tout en variant la température de croissance et le rapport borazine/N<sub>2</sub>, les observations SEM montrent que le BN évolue d'une forme non géométrique à des îlots triangulaires. La taille de ces domaines sature à 10-15 µm même après augmentation de la durée de croissance. La spectroscopie Raman et les mesures de photoémission révèlent que la meilleure qualité de BN-2D est obtenue à 910°C. Au-dessus de 910°C, la croissance du BN est limitée, probablement à cause d'un effet de sublimation des précurseurs adsorbés en surface du Ni. Cette qualité de BN-2D dépend clairement de l'orientation cristalline des grains de Ni. Un des résultats inattendus de nos travaux est que l'orientation (111) du Ni paraît ne pas être le choix idéal pour la croissance du BN-2D. D'autre part, la densité de nucléation et la forme des domaines BN-2D dépendent de la façon dont le substrat Ni est préparé. En effet, nous constatons qu'un recuit (au-delà de 1000°C) antérieur à la croissance augmente significativement la densité de nucléation, mais conduit à la formation de BN-2D dont la cristallinité reste à améliorer. La nature des pics N1s et B1s détectés par photoémission X peut varier entre symétrique et asymétrique. Sur la base de la spectroscopie de photoémission des niveaux de cœur à haute résolution spatiale, nous discutons grâce à la

détection des  $\pi$  plasmons de l'origine de cette variation et nous démontrons que le substrat de Ni est complètement couvert par le BN.

Après optimisation de la croissance, la répartition spatiale du BN est mise en évidence par une étude de ToF-SIMS et de photoémission résolue spatialement. Ensuite, la dépendance de la qualité du BN en fonction de l'orientation cristalline du Ni est montrée par des essais de croissance réalisés sur des substrats poly- ou monocristallins. Dans une dernière partie de ce chapitre, une étude combinant les spectroscopies de cathodoluminescence et de Raman est présentée afin de mettre en valeur la bonne qualité de ces îlots de BN-2D mais aussi de montrer que l'empilement du BN est de nature rhomboédrique.

#### 4.1. Optimisation de la croissance

Afin d'optimiser la croissance du BN, nous avons étudié l'effet de la température de croissance et des flux de précurseurs, comprenant dans ce chapitre borazine et azote actif. Concernant la gamme de température, la même stratégie utilisée dans le **chapitre 3** a été adoptée. La gamme de température de croissance a été 700-1000°C, d'une part pour éviter les problèmes liés à la formation d'un eutectique entre le support d'échantillon et le substrat nickel [1] et d'autre part pour assurer la meilleure cristallinité des matériaux et ne pas obtenir du BN amorphe. La variation de la température de l'injecteur de borazine n'ayant pas montré un impact significatif sur la croissance de BN à partir de borazine seule (voir **chapitre 3**), il était donc raisonnable de la fixer à 300°C.

Par comparaison aux travaux décrits au **chapitre 3** où le ratio des flux atomiques arrivant à la surface de l'échantillon est directement imposé par la composition stœchiométrique de la borazine (B:N=1), le flux d'azote dépend maintenant du flux d'azote actif généré par la cellule plasma et du flux de borazine. N'ayant aucun moyen pour mesurer le flux d'azote actif, nous utilisons directement les résultats de Klosek et al. [2] qui ont montré que la vitesse de croissance de GaN est proportionnelle au signal optique  $V_{N_2}$  mesurant l'intensité du plasma de la source azote. Le flux d'azote actif est donc proportionnel à ce même signal  $V_{N_2}$ , combinant à la fois l'effet du flux d'azote dans la cellule et de la puissance appliquée. Le ratio des flux atomiques B/N arrivant à la surface de l'échantillon est donc approximé dans ce chapitre au rapport noté  $R_{B/N_2}$  entre la pression de borazine ( $P_{\text{borazine}}$ ) et le signal  $V_{N_2}$  fourni

par le capteur de puissance optique du plasma. L'unité de ce ratio  $R_{B/N_2}$  ainsi calculé est exprimée en Torr/V, ce qui permet de comparer relativement le rapport des flux atomiques B/N pour des essais de croissance pour lesquels le flux de borazine et/ou les paramètres de la cellule plasma auraient été volontairement modifiés.

Dans la première partie **4.1.1**, nous détaillons comment sont utilisés de façon qualitative et quantitative les mesures en photoémission. Dans la seconde partie **4.1.2**, l'optimisation des différents paramètres de croissance est présentée. Tous les essais de croissance ont été réalisés sur des substrats de Ni polycristallins.

#### 4.1.1 Modélisation XPS employée

Nos essais associant la borazine à l'azote actif étaient prometteurs. En effet, l'analyse XPS des spectres B1s et N1s après croissance indique presque systématiquement la présence des  $\pi$  plasmons (figure 4.1). La détection de ces plasmons à ~ 9eV des pics principaux B1s et N1s [3-4] confirme la présence de liaisons inter-planaires de nature 2D dans le BN déposé à la surface du nickel.

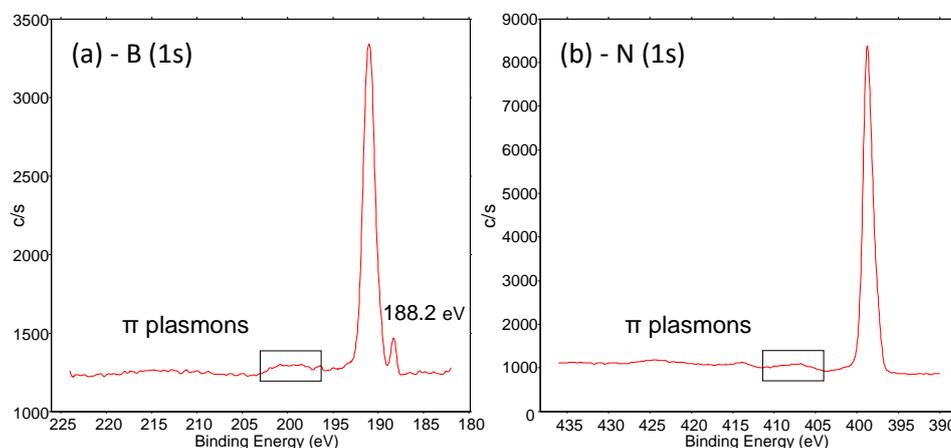


Figure 4.1: Exemples de spectres XPS des niveaux de cœur B1s (a) et N1s (b) obtenus après une croissance de 2h à 900°C. Dans les deux cas les  $\pi$  plasmons sont détectés.

Comme montré dans la figure 4.1, un seul maxima d'azote et deux de bore sont détectés. Le pic à 188.2 eV correspond à des liaisons à l'interface entre le BN et le Ni et ceci indépendamment de son origine B-B ou B-Ni (voir annexe 1). La forme symétrique des pics

principaux N1s et B1s est cohérente avec la détection des  $\pi$  plasmons puisqu'elle implique la présence de BN non couplé au substrat. Le BN-2D étant un semi-conducteur à large bande interdite [5], nous avons modélisé les pics de bore et d'azote par des composantes symétriques convenant le mieux pour les matériaux isolants. Comme illustré dans la [figure 4.2](#), deux composantes doivent être prises en considération afin de modéliser le pic principal, tracées en bleu ou en vert sur cette figure.

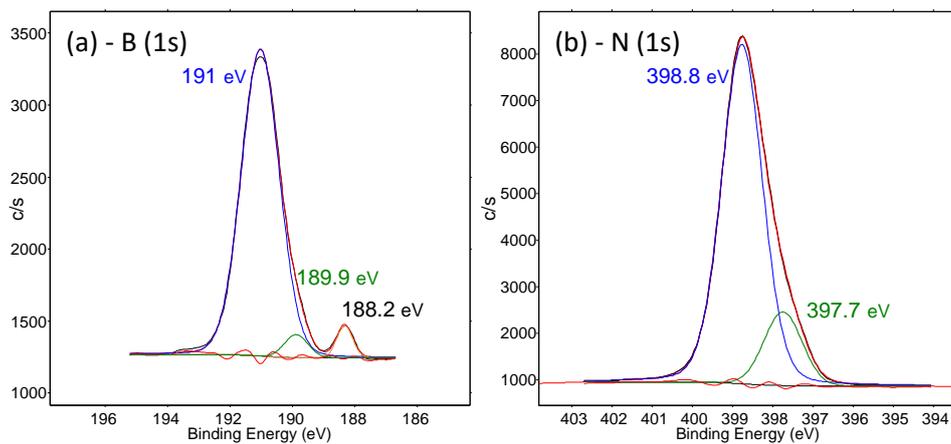


Figure 4.2: Spectres XPS des niveaux de cœur B1s (a) et N1s (b) obtenus avec une modélisation symétrique.

On remarque que les différences énergétiques entre les énergies de liaison des pics B et N pour les deux paires de composantes vertes et bleues sont identiques,  $E_{N1}-E_{B1} \approx E_{N2}-E_{B2} \approx 207.6$  eV et correspondent à celle du h-BN. Le ratio d'intensité B:N déduit des composantes bleues vaut 1 après correction des facteurs de sensibilité respectifs du bore et de l'azote. Ceci montre que ces composantes correspondent aux interactions planaires entre atomes de bore et d'azote dans le BN-2D. Concernant les composantes vertes et étant donné que leurs positions énergétiques sont identiques à celles obtenues lorsqu'on utilise la borazine seule (voir [chapitre 3](#)), nous pouvons supposer qu'elles correspondent à des interactions entre BN et nickel. Cependant, le ratio des intensités corrigées B:N est différent de 1 (ici 0.48) et ne permet pas de confirmer cette hypothèse. La présence de ces composantes non reproductibles pour tous les essais de croissance peut provenir de l'orientation cristalline des grains de Ni sur ces substrats polycristallins comme ce sera montré dans la partie [4.3](#). Il est également possible qu'il soit difficile de modéliser correctement les intensités des

composantes couplées au Ni du fait de leur faible intensité comparée à celle des composantes principales (~10%).

Dans les parties qui suivent, le facteur  $d/\lambda$  reflétant l'épaisseur du BN pour une modélisation en supposant la présence d'une seule couche d'épaisseur constante est calculée à partir du rapport de la surface totale des pics de bore et d'azote divisés par la surface du pic Ni. L'intensité des composantes vertes ne présentant que ~10% de la surface totale des pics B1s et N1s, nous avons constaté qu'estimer l'épaisseur à partir des composantes totales ( $B_{total}$  &  $N_{total}$ ) ou à partir des seules composantes bleues revenait pratiquement au même.

N.B: Après cette mesure et pour une question de durée d'analyse, nous avons décidé de ne mesurer la présence des  $\pi$  plasmons que pour le spectre N1s (l'azote ayant un facteur de sensibilité plus grand que celui du bore).

#### 4.1.2 Effet de saturation

Tous les essais nécessaires pour optimiser la température de croissance et le ratio B:N ont été réalisés pour une durée constante de 1 heure. Nous avons commencé par examiner l'effet de la variation de température sur l'épaisseur du BN déposé, en travaillant à flux de précurseurs constants ( $P_{borazine}=1$  Torr et  $V_{N_2} = 1.45$  V). Nous avons tracé le paramètre  $d/\lambda$  (figure 4.3-a), le ratio B:N déduit de l'intensité des pics B1s et N1s (figure 4.3-b) ainsi que l'intensité des  $\pi$  plasmons normalisée à celle du pic principal d'azote (figure 4.3-c). Nous constatons que la combinaison des sources borazine et plasma a permis de surmonter la limitation induite par l'effet catalytique lors de l'utilisation de borazine seule (voir chapitre 3). La gamme de température de croissance optimale se situe entre 770°C et 900°C. Dans cette gamme, le BN est le plus épais (figure 4.3-a), a une stœchiométrie B:N ~1 (figure 4.3-b) et une intensité du pic des  $\pi$  plasmons proportionnelle à celle de la composante principale N1s (figure 4.3-c). Le fait que nous détectons à 980°C la plus faible épaisseur de BN peut s'expliquer par le faible coefficient de collage du bore et d'azote à ces températures, surtout que l'intensité des  $\pi$  plasmons est aussi faible. À 700°C, on s'attend à ce que les précurseurs s'adsorbent plus efficacement qu'à plus haute température. Le faible facteur  $d/\lambda$  détecté à cette température pourrait être expliqué par une plus grande hétérogénéité d'épaisseur qui

se traduirait par une surface non totalement couverte par le BN, entraînant ainsi une surestimation du signal du Ni.

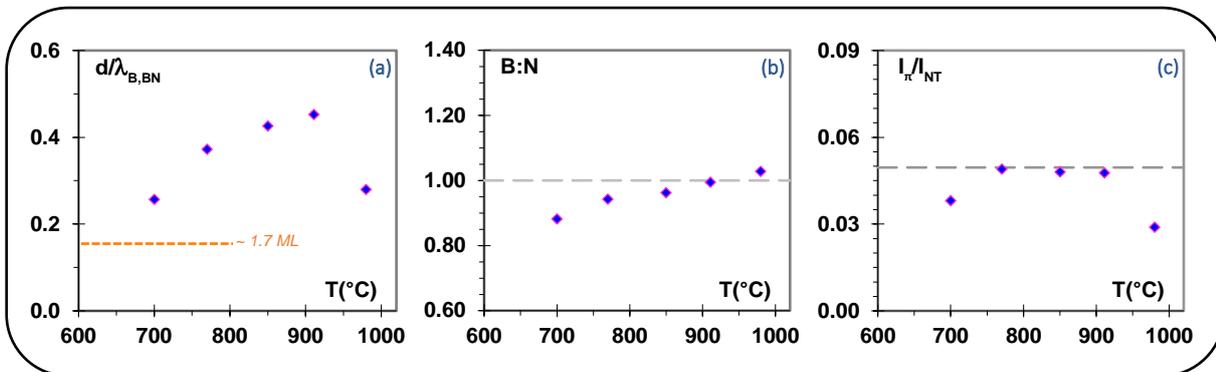


Figure 4.3: Variation du facteur  $d/\lambda$  (a), du ratio B:N (b) et de l'intensité des  $\pi$  plasmons normalisée à l'intensité du pic d'azote (c), en fonction de la température de croissance. Le trait pointillé orange en (a) représente l'épaisseur obtenue à partir de borazine seule (~1.7 ML, voir chapitre 3). (Durée de croissance 1h).

Nous avons enfin utilisé la spectroscopie Raman afin d'optimiser la température de croissance dans la gamme 770°C-910°C précédemment déterminée. Un spectre Raman du h-BN comprend un pic principal à  $\sim 1368 \text{ cm}^{-1}$  traduisant le mode de vibration intra-planaire  $E_{2g}$  [6]. La largeur à mi-hauteur de ce pic reflète la qualité du matériau mesuré: plus cette largeur est faible et meilleure est la qualité. Nous avons observé par microscopie électronique à balayage tous les échantillons puis nous avons étudié la largeur des pics Raman sur les domaines pour lesquelles le signal détecté était le plus intense. Comme montré dans la figure 4.4, la meilleure qualité de BN-2D est obtenue à 910°C (figure 4.4-c). À cette température de croissance, nous obtenons les plus faibles largeurs des pics Raman ( $10\text{-}11 \text{ cm}^{-1}$ ), les plus grands domaines de BN-2D et les formes géométriques les plus régulières. Le fait que cette température soit optimale est probablement lié à la plus grande mobilité des ad-atomes aux plus hautes températures, tout en restant inférieure à celles pour lesquelles les mécanismes de sublimation deviennent importants (980°C).

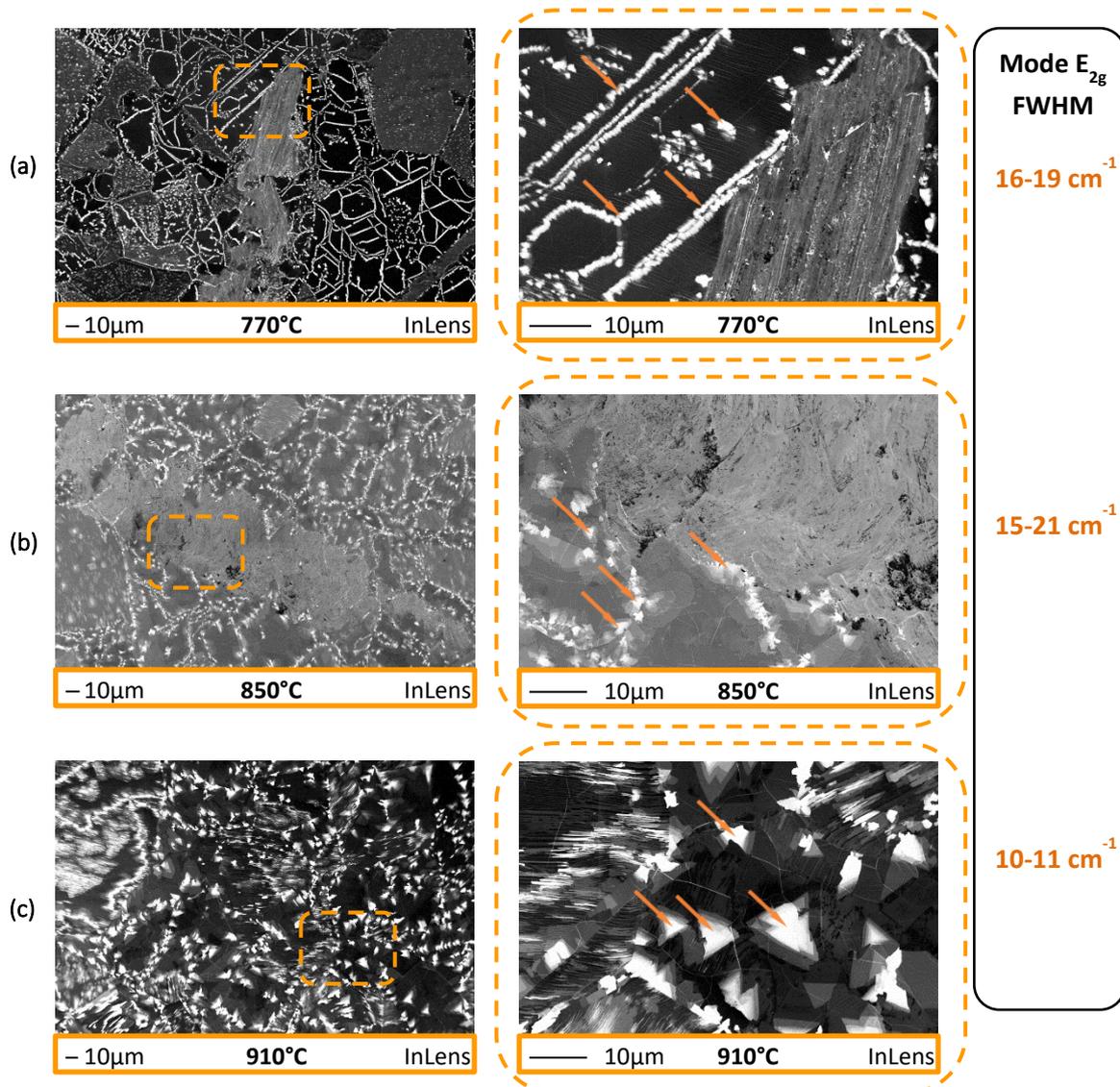


Figure 4.4: Images SEM à faible et fort grossissement pour les croissances réalisées à 770°C (a), 850°C (b) et à 910°C (c). Les flèches oranges indiquent les domaines BN-2D où les mesures Raman ont été réalisées. Les largeurs à mi-hauteur obtenues sont notées dans la colonne à droite de l'image (durée de croissance 1h).

Aucun pic Raman n'a été détecté sur les domaines des échantillons préparés à 700°C et 980°C, ayant les plus faibles intensités de  $\pi$  plasmons, (figure 4.5). La détection du pic Raman de BN semble directement corrélée avec l'intensité du pic des  $\pi$  plasmons.

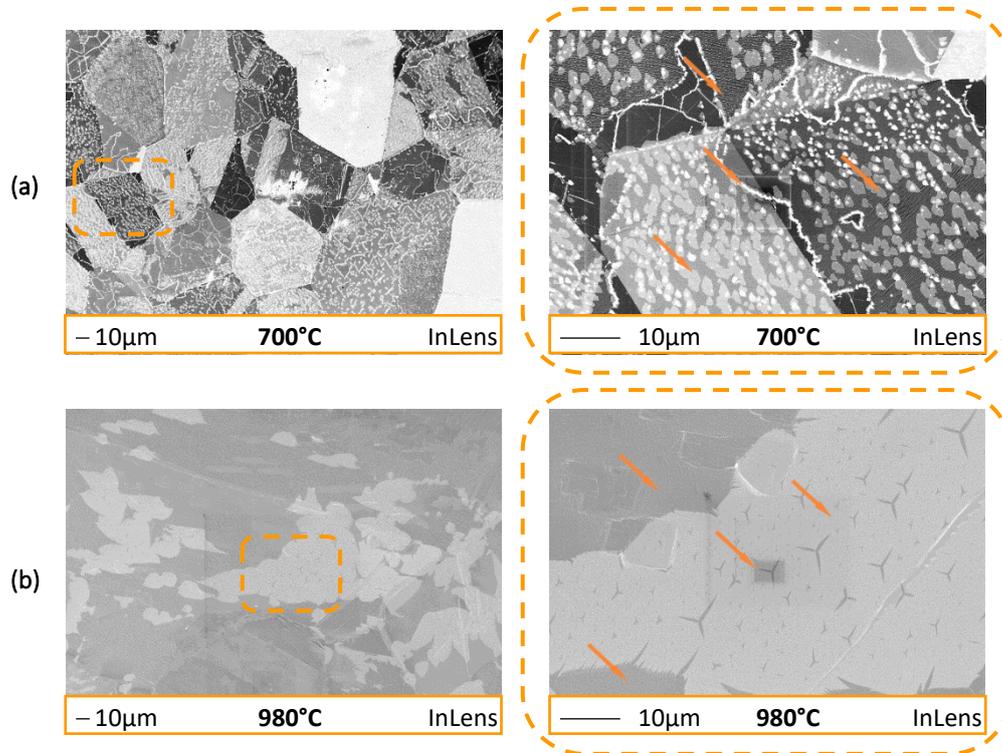


Figure 4.5: Images SEM à faible et fort grossissement pour les croissances réalisées à 700°C (a) et 980°C (b). Les flèches oranges indiquent les domaines représentatifs des échantillons où les mesures Raman ont été réalisées. Pour ces deux températures aucun pic Raman n'a été détecté (durée de croissance 1h).

Nous avons optimisé le ratio  $R_{B/N_2}$  en fixant la température de croissance à 910°C. En combinant observations SEM, XPS et analyse Raman, nous obtenons la meilleure qualité d'îlots BN-2D pour un ratio  $R_{B/N_2}$  de 0.2 Torr/V, en termes de largeur du pic Raman (figure 4.6), d'épaisseur mesurée en XPS (figure 4.7) et du point de vue de la forme géométrique des îlots BN-2D. Des mesures de conductivité en c-AFM sont présentées à la figure 4.8, pour une tension de polarisation de 1 V. Le courant diminue quand l'épaisseur de BN augmente, confirmant la bonne qualité de ce matériau du point de vue des propriétés de transport.

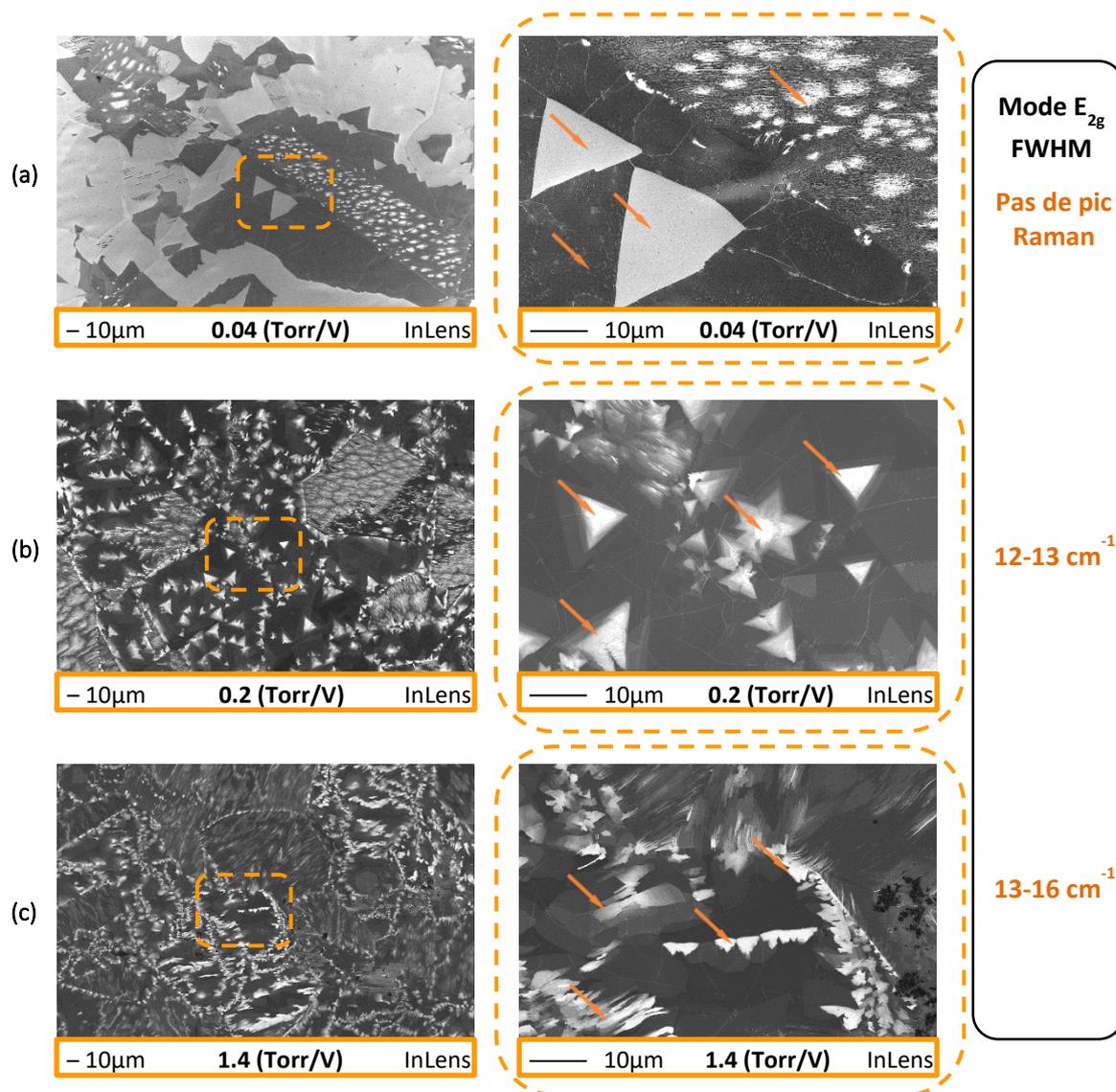


Figure 4.6: Images SEM à faible et fort grossissement pour les croissances réalisées à 910°C avec  $R_{B/N_2}$  0.04 (a), 0.2 (b) et 1.4 (c). Les flèches oranges indiquent les domaines BN-2D où les mesures Raman ont été réalisées. Les valeurs de la largeur à mi-hauteur obtenues sont notées dans la colonne à droite de l'image (durée de croissance 1h).

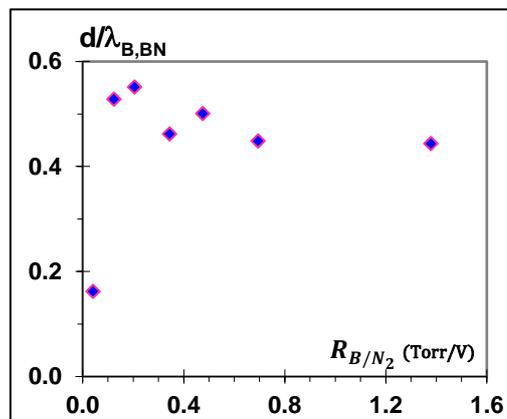


Figure 4.7: Variation du facteur  $d/\lambda$  en fonction de  $R_{B/N_2}$  (durée de croissance 1h).

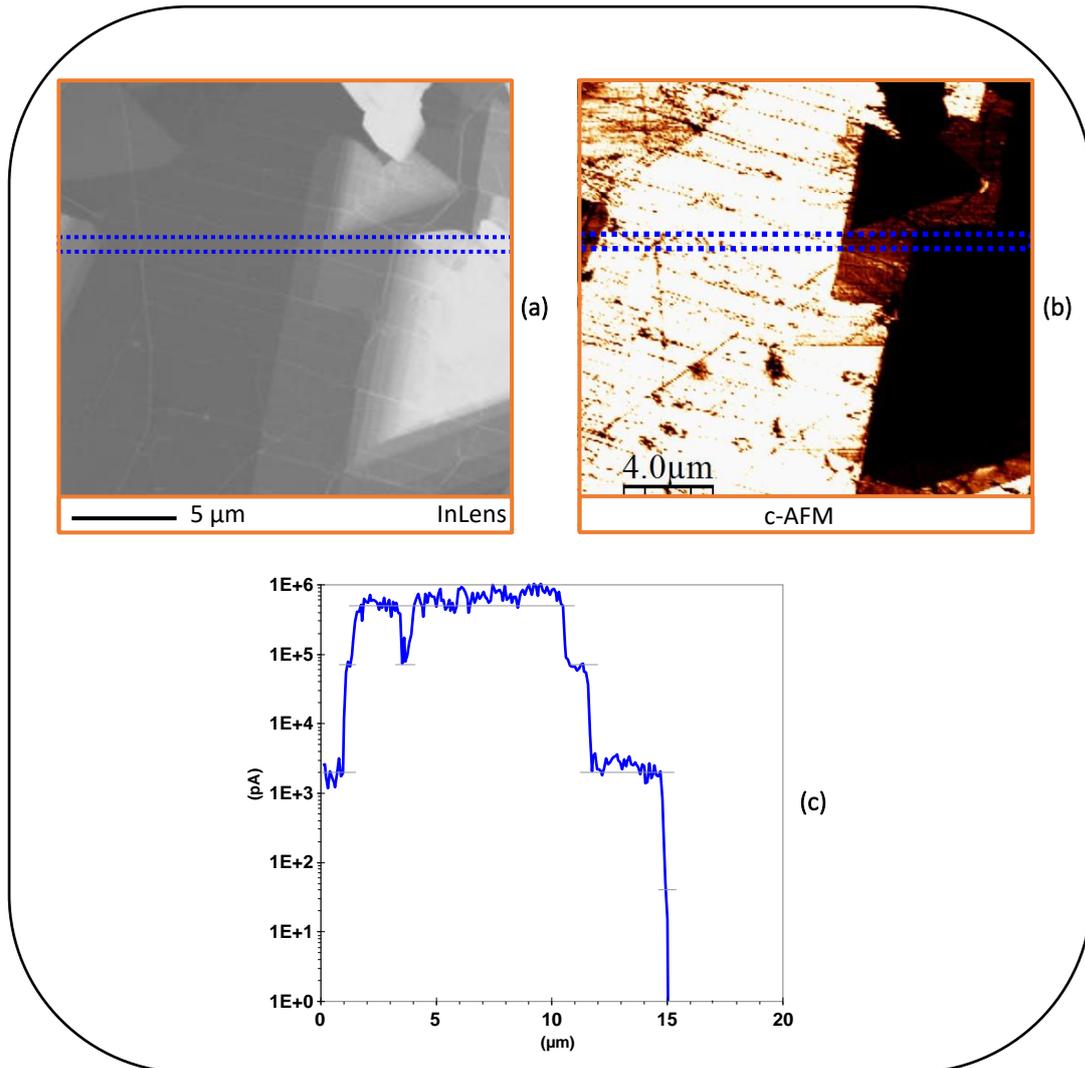


Figure 4.8: (a) Image SEM montrant des grains de BN-2D obtenus pour une croissance de 8 h à 910°C et un  $R_{B/N_2} = 0.2 \text{ Torr/V}$ . (b) Image en c-AFM de la même zone et (c) profil de conductivité moyen mesuré sur la zone repéré en bleu en (a) et (b), polarisation 1 V.

Le but de ce travail de recherche étant d'obtenir à terme la croissance d'hétérostructures impliquant graphène et h-BN, il est important de pouvoir faire croître des couches de BN d'épaisseur limitée à un ou quelques plans, ou des couches épaisses. Nous avons donc étudié l'effet de la durée de croissance pour faire croître du BN-2D tout en fixant le ratio  $R_{B/N_2}$  et la température à 0.2 Torr/V et 910°C respectivement. Nous avons observé un effet de saturation pour des durées de croissance supérieures à 4h (figure 4.9). Cette saturation concerne l'épaisseur du BN déposé déduit du facteur  $d/\lambda$  (figure 4.9-b) et la dimension latérale des îlots BN-2D à  $\sim 15 \mu\text{m}$  (figure 4.9-c).

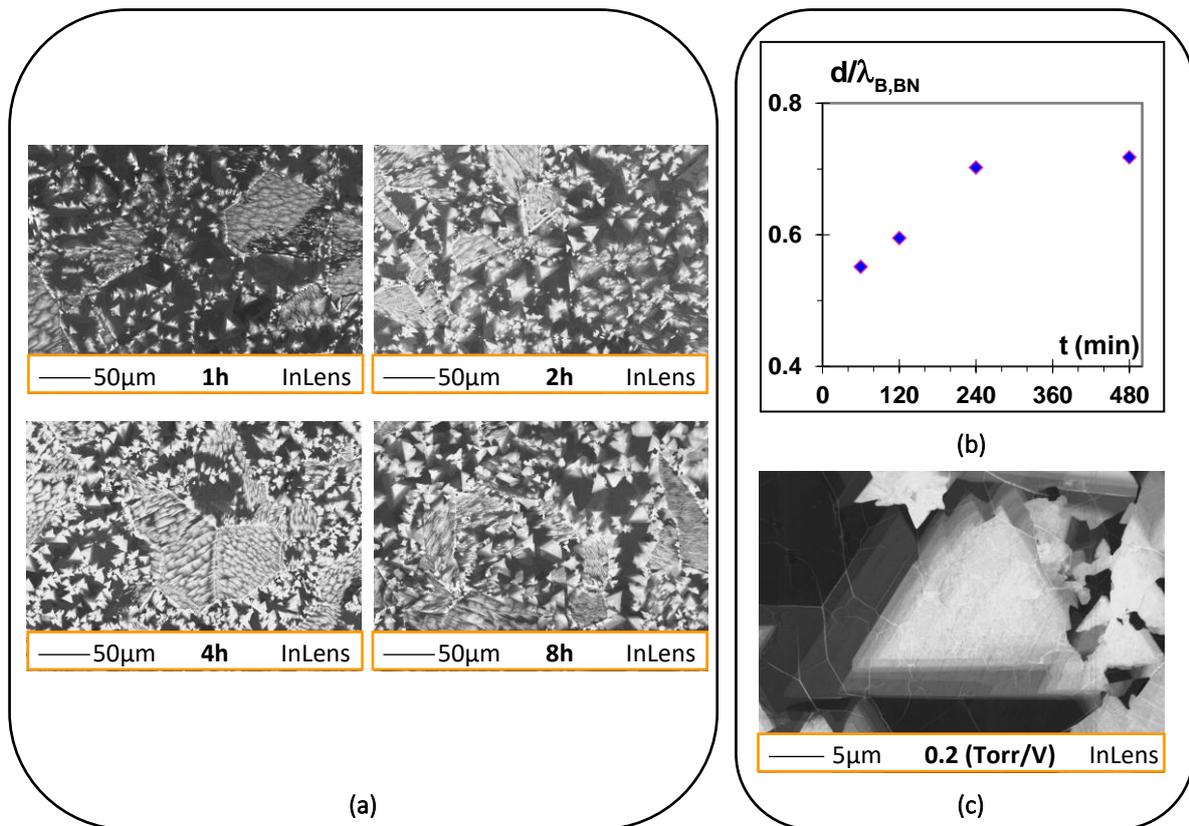


Figure 4.9: (a) Images SEM après croissances réalisées à 910°C,  $R_{B/N_2}$  0.2 et pour des durées allant de 1 à 8 heures. (b) Saturation du facteur  $[d/\lambda]$  pour des croissances au-delà de 4h. (c) Image SEM réalisée pour après une croissance de 4h montrant la saturation de l'îlot BN-2D à  $\sim 15\mu\text{m}$ .

Dans cette partie, nous avons optimisé les paramètres de croissance du BN en utilisant comme précurseurs la borazine associée à l'azote actif. Pour une température de  $\sim 900^\circ\text{C}$  et un ratio  $R_{B/N_2}$  de 0.2 Torr/V, nous obtenons du BN-2D de bonne qualité cristalline de point de vue largeur du pic Raman mais dont les dimensions saturent à  $\sim 15\mu\text{m}$ . Nous remarquons aussi que le signal Raman du h-BN n'est jamais détecté sur domaines sombres des images SEM. L'absence de ce signal pourrait résulter de la faible épaisseur du BN sur ces domaines et/ou des fortes interactions avec le substrat de Ni.

## 4.2 Distribution spatiale du BN

L'effet de saturation ainsi que la non détection d'un pic Raman associé au BN hexagonal sur les zones sombres en SEM (mode InLens) suggèrent un mécanisme de croissance complexe du h-BN sur Ni. Ces différentes observations nous ont poussés à explorer d'avantage la répartition spatiale du BN sur Ni.

### 4.2.1 Couverture bidimensionnelle totale

Bien qu'aucun pic Raman correspondant au h-BN ne soit détecté sur les zones sombres des images SEM, ces zones présentent systématiquement des plis après croissance (figure 4.10) de BN, jamais avant. Par analogie à ce qui est observé aussi bien pour le graphène que pour le BN [7-10], il est logique de supposer que ces plis apparaissent lors du refroidissement, du fait des coefficients de dilatation très différents du BN et du Ni. Ceci suggère que ces zones sombres observées pour lesquelles aucun signal Raman n'est détecté contiennent

néanmoins du BN. D'autre part, la topographie étudiée en AFM après transfert sur un substrat de Si (figure 4.11) montre que ces plis sont hauts et que le contraste le plus brillant observé dans les images SEM est associé à du matériau épais. Il est donc établi que ces zones sombres pour lesquelles aucun signal Raman n'est détecté sont moins épaisses que les îlots de BN-2D formés par plusieurs plans.

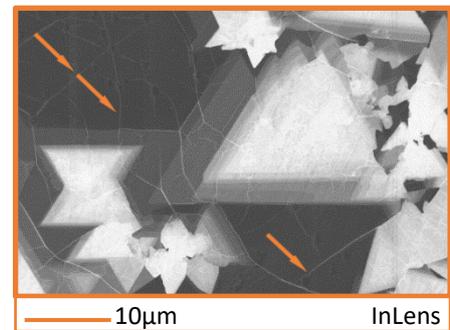


Figure 4.10: Image SEM d'îlots de BN-2D. Les flèches oranges montrent les plis de contraction sur les zones où aucun pic Raman n'est détecté.

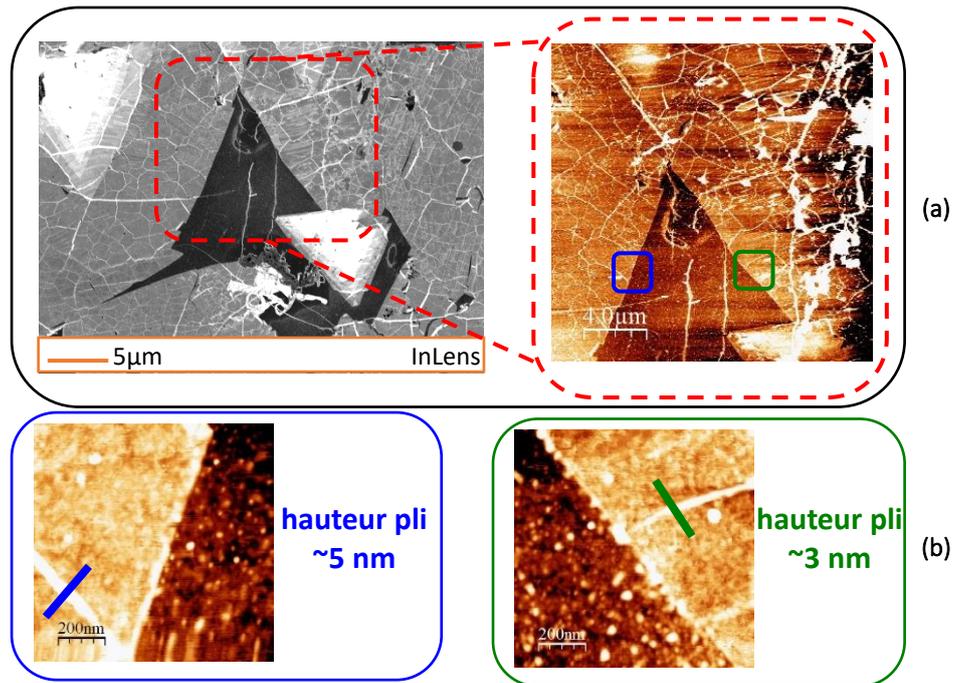


Figure 4.11: (a) Images SEM et AFM sur un échantillon après transfert sur Si. Les encarts en bleue et en vert sont présentées en (b) avec un plus grand grossissement pour montrer la hauteur des plis.

La couverture totale en BN déduite du réseau de plis est cohérente avec une mesure ToF-SIMS réalisée sur un échantillon préparé suivant les mêmes conditions expérimentales favorisant la synthèse de BN-2D de bonne qualité, pour une durée de croissance fixée à une heure. La [figure 4.12](#) montre que le signal de  $^{10}\text{BN}^-$  est détecté de façon homogène sur toute la surface analysée de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  contenant nécessairement des zones sombres. Cela confirme donc que les zones sombres observées dans les images SEM sont également couvertes par du BN. Par conséquent, le fait que nous ne détectons pas un pic Raman sur ces domaines pourrait provenir d'un fort couplage du BN avec le substrat de Ni, mais aussi de la faible épaisseur de BN dans ces zones [11].

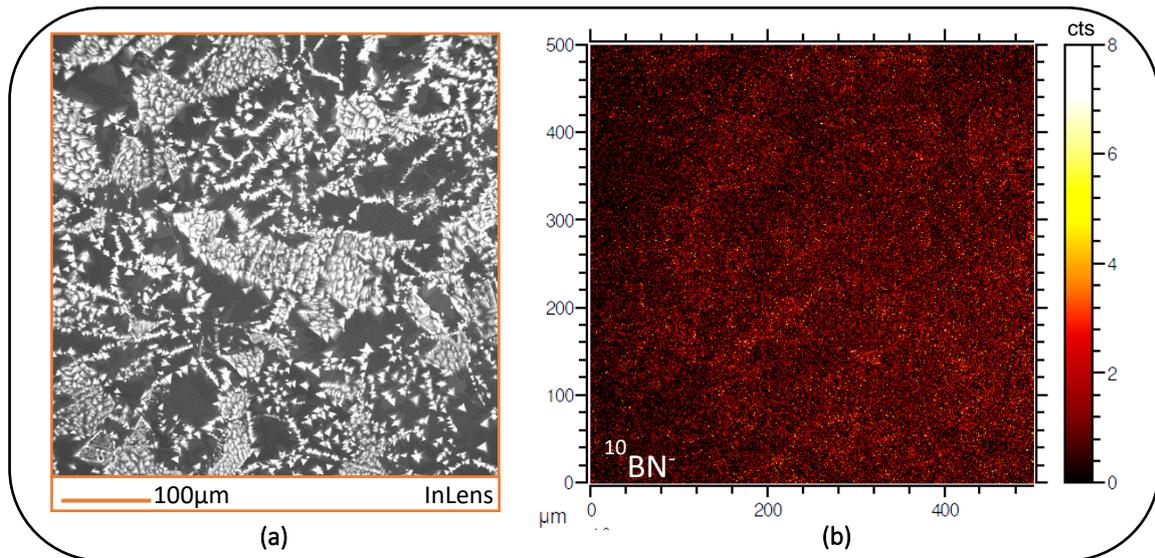


Figure 4.12: (a) image SEM d'un échantillon après croissance de BN et (b) cartographie ToF-SIMS de l'ion  $^{10}\text{BN}^+$  de la même zone qu'en (a).

#### 4.2.2 $\pi$ plasmons et distribution spatiale

Pour mieux connaître la dépendance de la structure atomique à l'épaisseur, l'éventuel couplage entre BN et Ni mais aussi pour étudier la distribution spatiale des  $\pi$  plasmons avec une résolution micrométrique, nous avons réalisé des mesures de photoémission au synchrotron Soleil sur la ligne Antares. Dans ce cas, la dimension caractéristique du faisceau et donc de la zone sondée est de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  (pour des photons à  $700\ \text{eV}$ ), très inférieure à celle des mesures réalisées à l'IEMN ( $\sim 400\ \mu\text{m}$ ). Avant de débiter l'analyse, les échantillons ont été recuits sous UHV à  $700^\circ\text{C}$  afin d'éliminer toute contamination possible (carbone, oxygène...) résultant du transfert à l'air. Cette température de recuit a été choisie inférieure à la température de croissance ( $910^\circ\text{C}$ ) pour éviter toute modification des propriétés du BN.

Une étude cartographique de l'intensité du niveau du cœur N1s a été réalisée sur une zone de dimensions  $76 \times 80\ \mu\text{m}^2$  (figure 4.13). Cette zone a été choisie de telle façon à mesurer les spectres de photoémission pour du BN-2D de bonne qualité cristalline et d'épaisseur variable. Après avoir enregistré cette cartographie N1s, nous avons systématiquement sélectionné plusieurs régions associées aux différentes intensités détectées et nous avons mesuré les spectres N1s, B1s & Ni3p. C'est grâce à cette cartographie (figure 4.13-a), où l'on peut évaluer que le nombre de monocouches varie de 1 à 9 (figure 4.13-b), que nous avons estimé le libre parcours moyen inélastique  $\lambda_{N,BN}$  de l'équation d'atténuation des photoélectrons [12] (voir

annexe 2). Nous avons ainsi montré que les zones bleu-violet correspondent à 1 plan de BN. Cette cartographie confirme que l'azote est détecté partout en surface, avec une intensité d'autant plus grande que le nombre de plans de BN augmente. Ces variations d'épaisseur déduites de la cartographie 4.13-a est cohérente avec les images SEM correspondantes (figure 4.13-b).

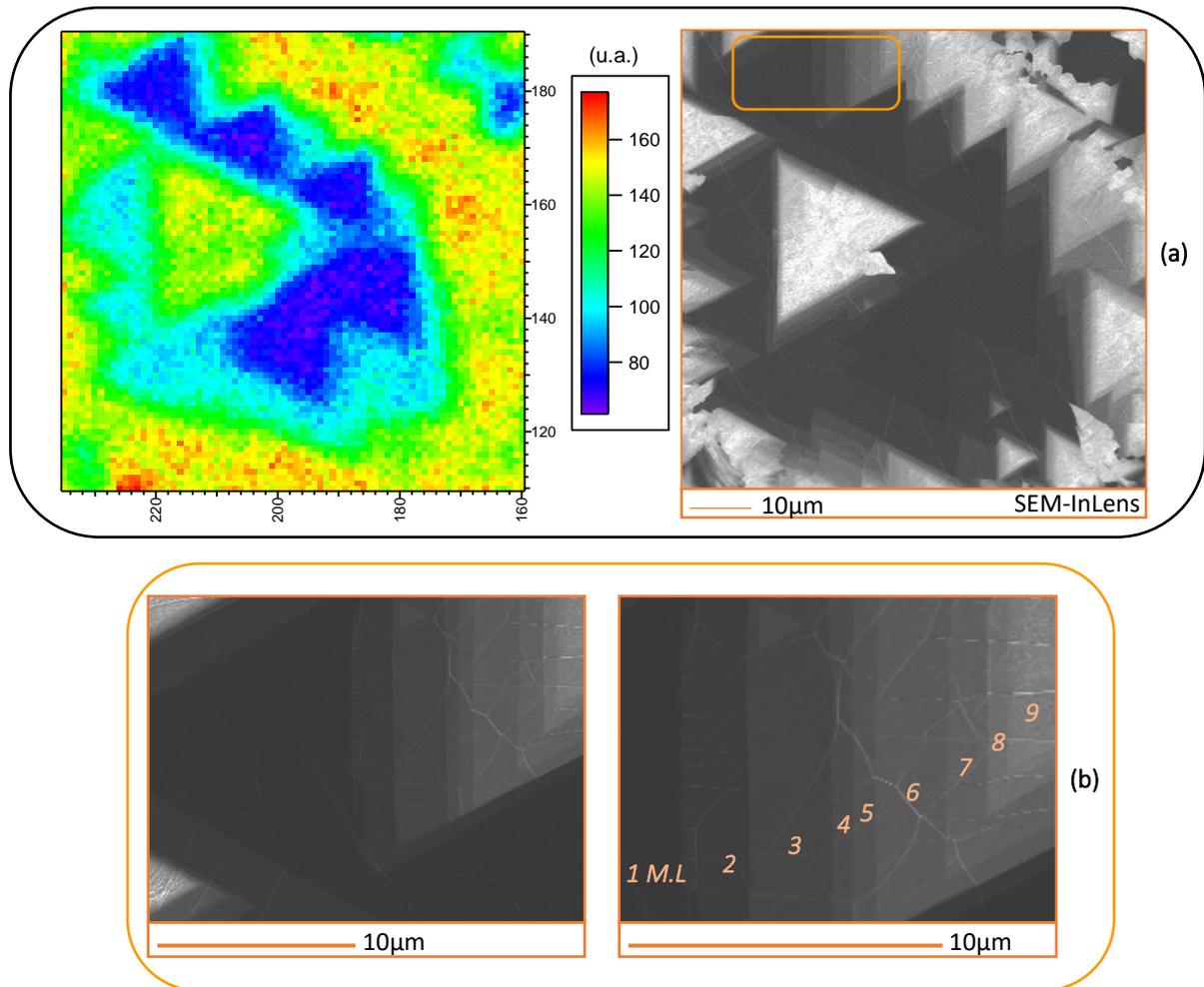


Figure 4.13: (a) Cartographie d'intensité du niveau de cœur N1s du BN synthétisé sur Ni (énergie photonique 700 eV, temps d'intégration 1000 ms) ainsi que l'image SEM correspondante (dimensions 76x80 μm<sup>2</sup>). (b) Images SEM de l'encart orange en (a) avec différents grossissements, indiquant la présence de 9 ML de BN.

Une seconde cartographie (figure 4.14) de dimensions 94x76 μm<sup>2</sup> a été enregistrée sur une autre zone présentant des orientations de grains différentes. Aucune relation entre orientation cristalline et spectres de photoémission n'a été détectée via cette cartographie.

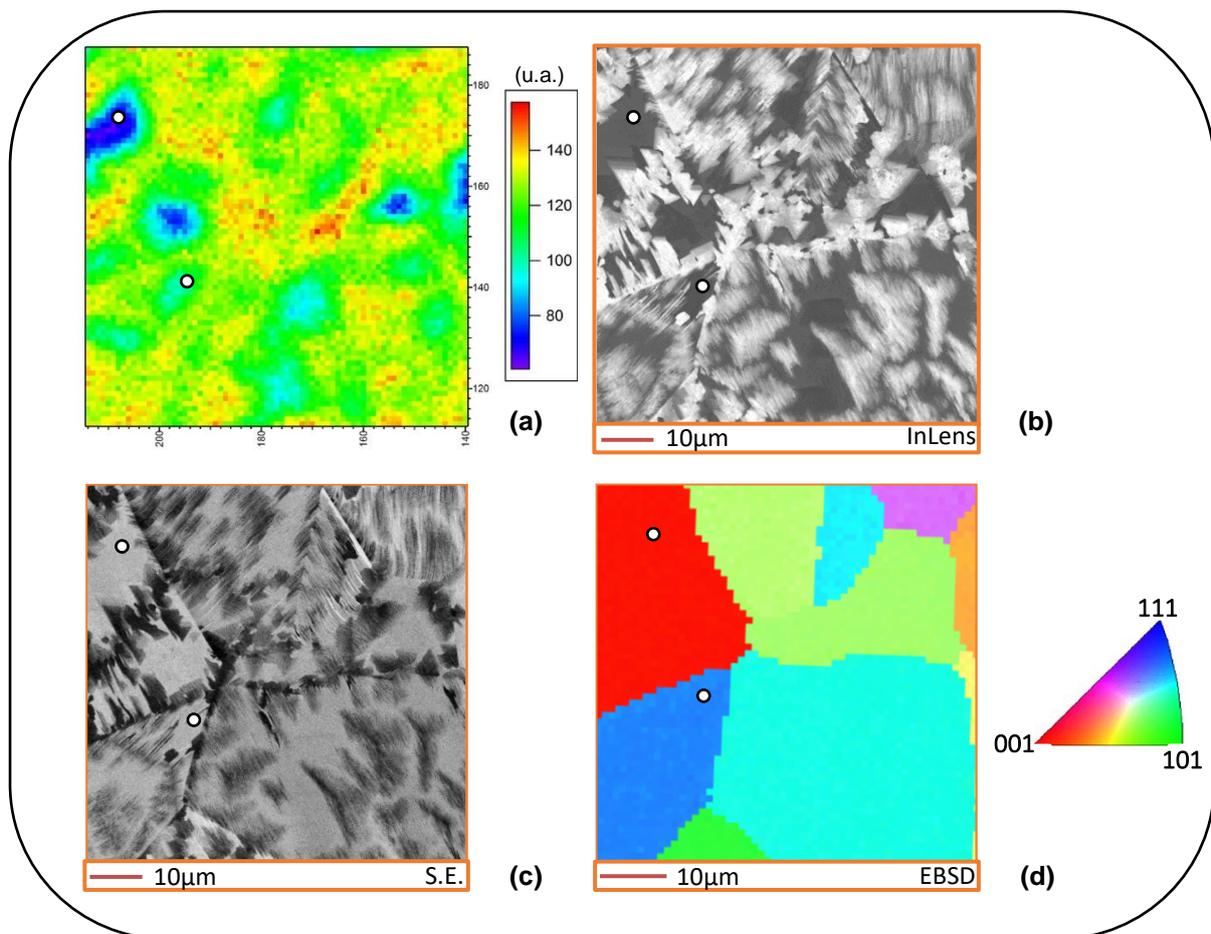


Figure 4.14: (a) Cartographie d'intensité du niveau de cœur N1s du BN synthétisé sur Ni (énergie photonique 700 eV, temps d'intégration 1000 ms) ainsi que les images SEM correspondantes en mode InLens (b) et S.E. (c) (dimensions  $94 \times 76 \mu\text{m}^2$ ). Les marques blanches dans a, b, c et d montrent la correspondance entre images SEM et cartographie N1s et EBSD. (d) Cartographie EBSD de la même zone qu'en a, b & c indiquant les différentes orientations des grains.

Les spectres de photoémission B1s et N1s correspondant à différentes intensités sur les cartographies N1s (figures 4.13-a et 4.14-a) sont représentés dans la figure 4.15-a-b. L'écart entre les positions énergétiques de ces pics principaux  $E_{N1s} - E_{B1s}$  correspond aux valeurs attendues pour le BN avec une valeur moyenne de  $207.7 \pm 0.2$  eV (figure 4.16-b), et ceci quelle que soit l'intensité détectée sur les cartographies N1s. Ne connaissant pas les facteurs de sensibilité exactes pour le bore et l'azote à 700 eV, nous avons tracé le ratio B:N normalisé (figure 4.16-a) montrant un ratio constant.

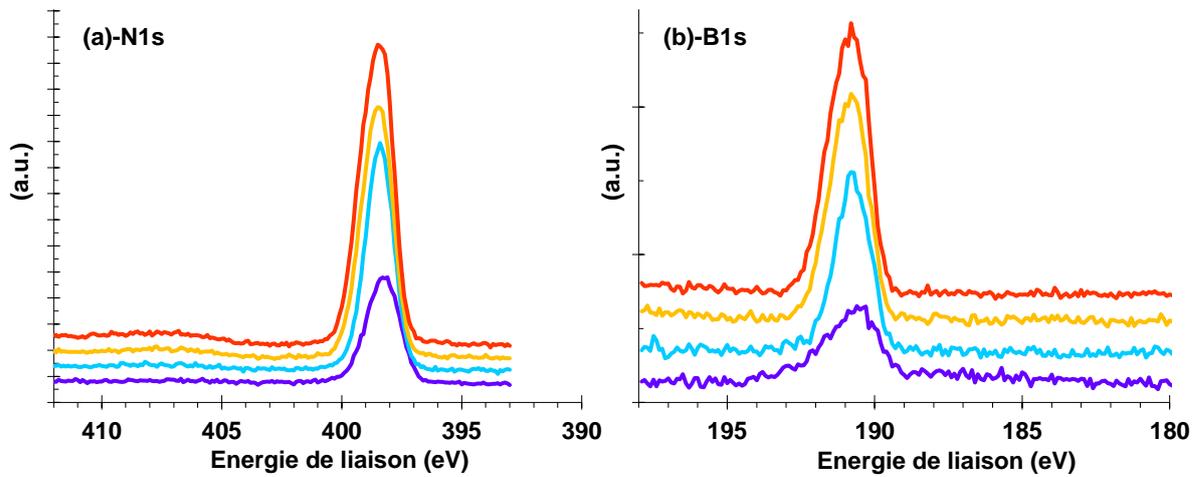


Figure 4.15: Spectres de photoémission N1s (a), B1s (b) mesurés en différents points sélectionnés des cartographies N1s dans les figures 4.13 et 4.14. L'échelle de couleur est identique à celle des cartographies N1s.

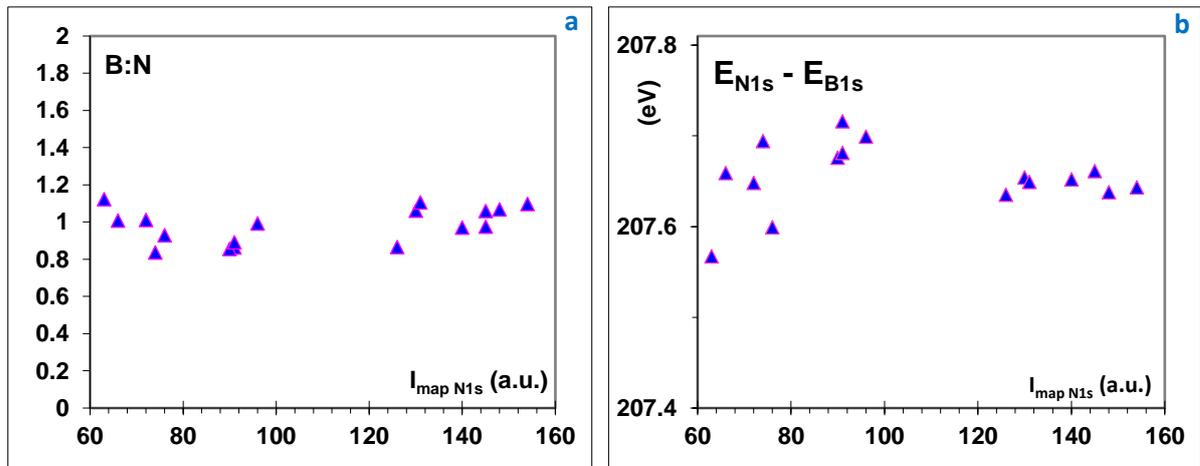


Figure 4.16: Variation du ratio B:N normalisé (a) et de l'écart énergétique  $E_{N1s} - E_{B1s}$  (b) en fonction de l'intensité du pic N1s sur les cartographies de photoémission présentées dans les figures 4.13 et 4.14.

Concernant les  $\pi$  plasmons, ils ont été recherchés et détectés dans tous les spectres N1s à  $\sim 9\text{eV}$  du pic principal, même sur celui de plus faible intensité (figure 4.17). En comparant la variation de l'intensité des  $\pi$  plasmons en fonction de l'intensité des pics N1s détectés sur les cartographies, nous notons une forte dépendance croissante. L'intensité du pic des  $\pi$  plasmons croît avec celle du pic N1s, donc avec l'épaisseur du BN et devient plus prononcée quand l'intensité du pic N1s est supérieure à 80 (équivalent à  $\sim 1\text{ML}$ ). Dans les zones à un seul plan de BN, l'intensité du pic des  $\pi$  plasmons est à la limite de la sensibilité du détecteur, très proche du bruit (figure 4.18).

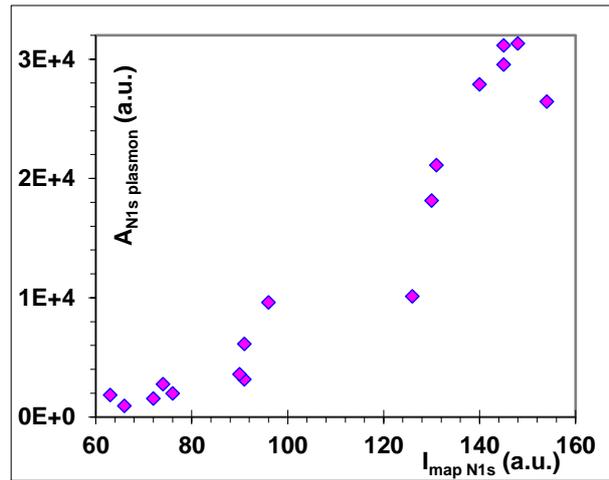


Figure 4.17: Variation de l'intensité des  $\pi$  plasmons en fonction de l'intensité des pic N1s détectés en sur les cartographies N1s des figures 4.13 et 4.14.

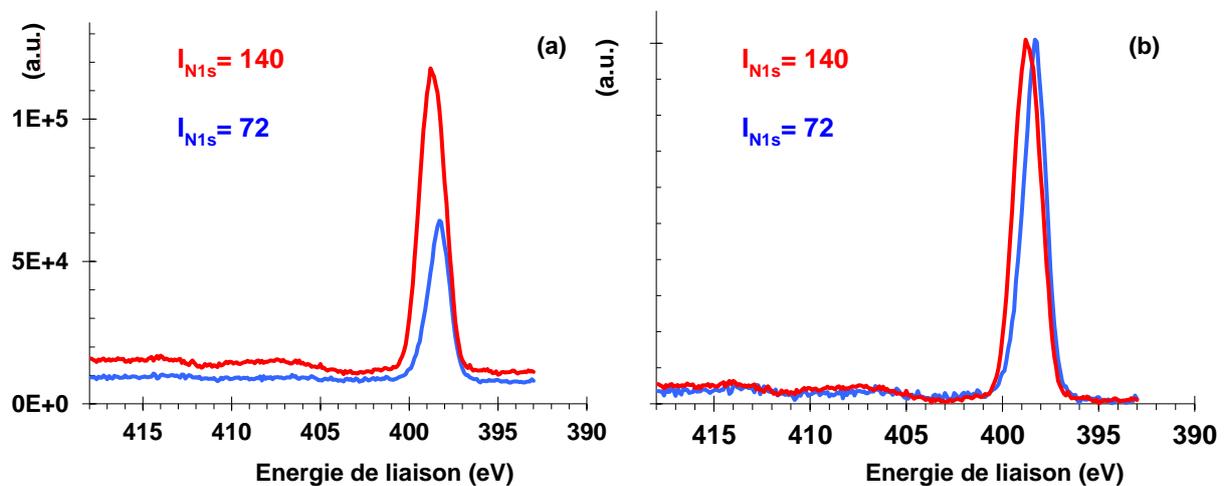


Figure 4.18: Exemple de spectres N1s d'intensités 72 et 140, avant (a) et après (b) normalisation. La zone des  $\pi$  plasmons se situe entre 404 et 411 eV.

Tous les pics N1s sont modélisés par une composante symétrique, ce qui est cohérent avec la détection des  $\pi$  plasmons. Cependant, la modélisation des pics B1s est plus adaptée en utilisant des composantes asymétriques, surtout en ce qui concerne les zones de faible épaisseur de BN. Pour mieux comprendre l'origine de cette différence de profil des pics, nous avons de nouveau modélisé les pics N1s en imposant une composante asymétrique et nous avons comparés les variations du facteur d'asymétrie pour les pics B1s et N1s (figure 4.19). Cette comparaison confirme qu'une modélisation asymétrique est plus adaptée

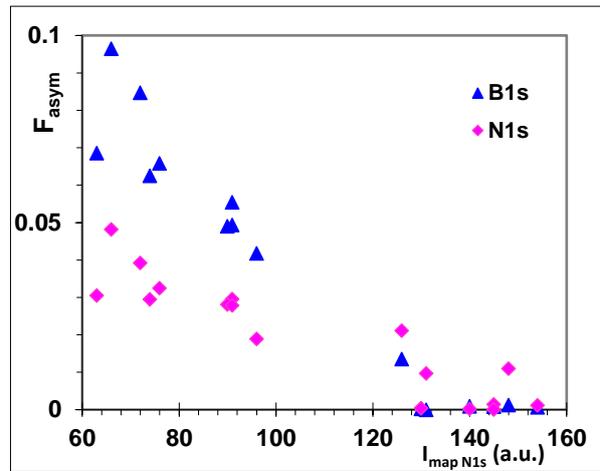


Figure 4.19: Variation du facteur d'asymétrie des pics de bore et d'azote en fonction de l'intensité N1s sur les cartographies de photoémission.

dans le cas des pics de bore obtenus pour les zones de faible épaisseur du BN ( $\sim 1$  ML). Cette différence de modélisation pour les pics N1s et B1s suggère que l'interaction des atomes d'azote et de bore à l'interface du nickel n'est pas identique. La nature symétrique des pics N1s traduirait le découplage de ces atomes, tandis que la nature asymétrique des pics B1s indiquerait une plus forte interaction avec le nickel.

Ainsi, même si les images SEM soulignent une disparité en épaisseur, nous pouvons conclure que l'on obtient une couverture totale de BN en utilisant les sources borazine et plasma azote. En comparant images SEM et mesures de photoémission nous avons démontré aussi que les domaines sombres correspondent à du BN non parfaitement 2D (en interaction avec le substrat) pour lesquelles les propriétés électroniques ont été modifiées à cause des liaisons d'interfaces avec le substrat de Ni. La différence de nature de pic symétrique et asymétrique des atomes d'azotes et de bore pour les faibles épaisseurs traduit une interaction complexe du BN à l'interface du Ni. Les atomes de bore semblent être plus couplés au substrat de Ni que les atomes d'azote. Cette hétérogénéité de couplage dans ces couches de faibles épaisseurs peut expliquer la non détection du pic Raman correspondant au mode  $E_{2g}$  du BN.

### 4.3 Croissance de BN et orientations cristallines

Nous explorons dans cette partie l'influence de l'orientation cristalline des grains de Ni sur la croissance et la structure du BN-2D. Pour cela, nous avons combiné EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*), spectroscopie Raman, XPS et images SEM sur un échantillon polycristallin et sur un autre monocristallin orienté (111). L'avantage de réaliser des essais de croissance sur des échantillons polycristallins est que cela permet d'avoir une idée préliminaire de la qualité de croissance avant d'utiliser des substrats monocristallins plus coûteux. C'est aussi un bon moyen pour faire croître simultanément du BN sur différentes orientations tout en conservant des paramètres de croissance identiques.

#### 4.3.1 Substrats polycristallins

Bien que la croissance du BN sur Ni orientés différemment soit explorée par différents groupes, ces rapports se sont principalement intéressés à étudier la relation entre orientation cristalline du substrat de Ni et vitesse de croissance [13-15]. Lee et al. [13] ont montré que les grains orientés (001) & (101) permettent d'avoir une vitesse de croissance plus grande que pour l'orientation (111) où le BN n'a pas été détecté. De même, Cho et al. [14] ont observé que le BN le plus épais est obtenu pour l'orientation (101) suivie de (001) et de (111). Ils attribuent ce résultat à l'énergie de surface des grains de Ni qui diminue suivant le même ordre (101), (001) et (111) [16]. D'autre part, Chou et al. [15] ont utilisé des monocristaux de Ni et ont remarqué que le taux de croissance le plus élevé est obtenu sur (101), suivi de (111) puis (001). Selon eux, la vitesse de croissance dépend des vitesses de ségrégation et de diffusion du bore et de l'azote, qui diffèrent suivant les orientations. Clairement, l'importance de l'orientation cristalline du Ni n'est pas encore bien comprise, et peut dépendre fortement des techniques de croissance utilisées et des précurseurs. Les critères retenus pour évaluer la qualité d'un matériau doivent également être sélectionnés avec attention. Ainsi, la comparaison de l'intensité du pic Raman  $E_{2g}$  à  $\sim 1368 \text{ cm}^{-1}$  utilisée dans les articles mentionnés précédemment peut ne pas être un moyen très approprié pour comparer la qualité du BN obtenu pour différentes orientations, puisque l'intensité dépend fortement de l'épaisseur de BN. La non détection de ce pic peut provenir d'une forte interaction du BN avec le substrat et non pas de l'absence du BN.

Nous avons réalisé une croissance de BN en utilisant les paramètres de croissance optimisés permettant d'obtenir les îlots de BN-2D sur une feuille de Ni polycristalline. La [figure 4.20](#) est une image SEM d'une feuille de Ni polycristalline n'ayant subi que le recuit initial à 1000°C sous UHV, sans croissance de BN (voir [chapitre 2](#)). La large gamme de contraste obtenue illustre la grande distribution des orientations cristallines des grains de Ni. La [figure 4.21](#) montre une cartographie EBSD réalisée sur un autre substrat polycristallin après croissance de BN. La [figure 4.21-b](#) montre une zone de dimensions 73x45  $\mu\text{m}^2$  où les trois orientations cristallines principales (001), (101) et (111) sont détectées. Partout sur les domaines ayant le signal le plus intense dans l'image SEM nous détectons un pic Raman correspondant au mode  $E_{2g}$  du h-BN. Ce n'est pas le cas sur les zones sombres qui correspondent à du BN en interaction avec le Ni comme déjà mentionné dans la partie [4.2.2](#). Nous observons immédiatement sur la [figure 4.21-b](#) que la structure du BN dépend de l'orientation. Sur les grains orientés (001) & (101), les îlots de BN-2D semblent avoir des formes plus géométriques que ceux détectés sur les grains (111) qui sont répartis d'une manière discontinue avec un aspect granuleux.

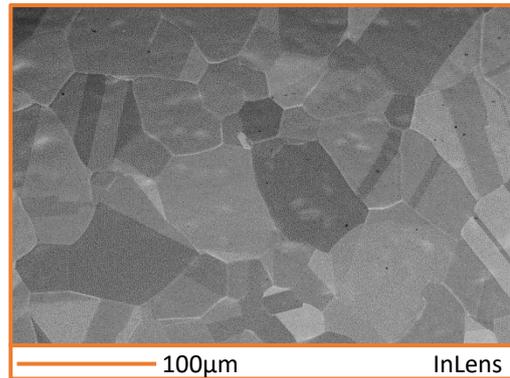


Figure 4.20: Feuille de Ni polycristalline après recuit MBE 1000°C.

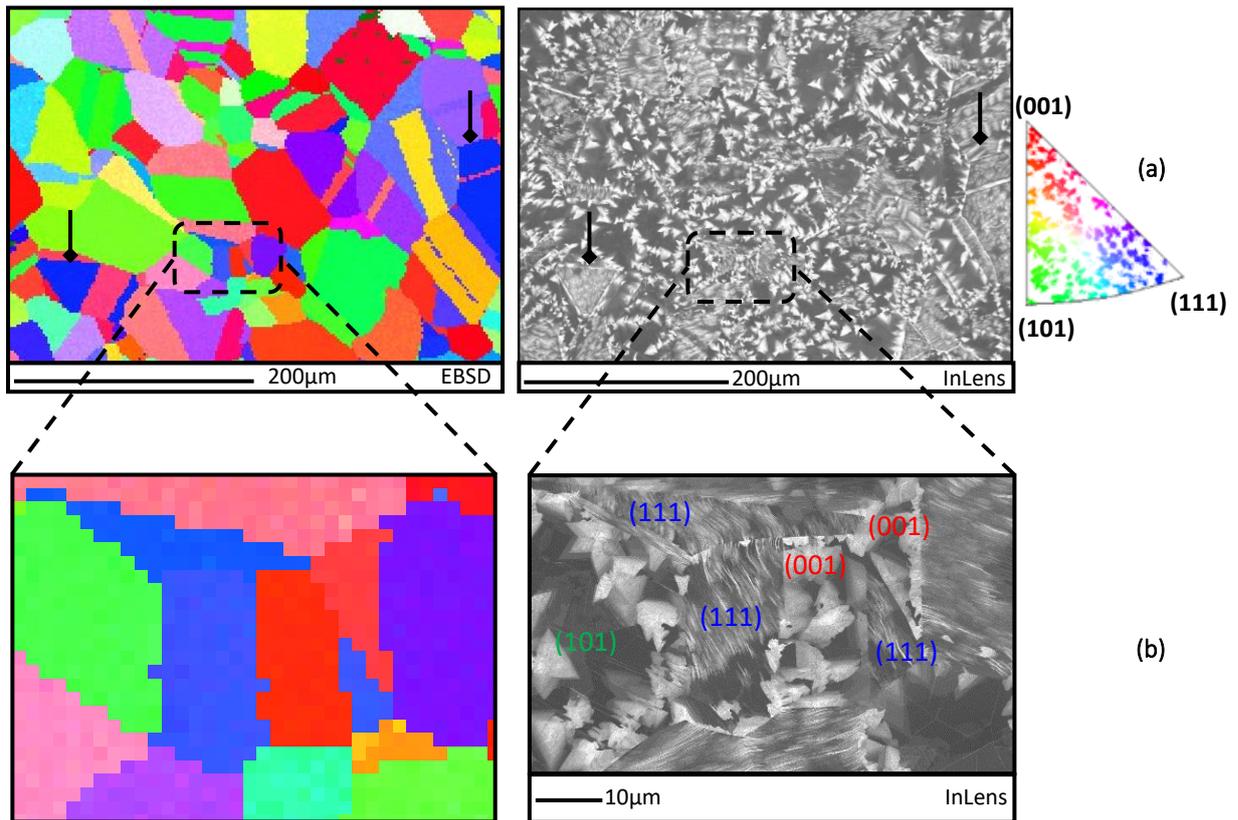


Figure 4.21: (a) Cartographie EBSD et image SEM correspondante réalisées après croissance de BN sur Ni polycristallin. Les flèches noires montrent la correspondance entre ces deux images. (b) Images avec un plus grand grossissement qu'en (a) illustrant la correspondance entre images EBSD et SEM. Les différentes orientations cristallines (001), (101) et (111) sont détectées.

Dans la [figure 4.22](#), les spectres Raman détectés sur des grains de BN-2D en fonction de l'orientation du substrat Ni confirment cette dépendance. Les spectres mesurés sur des grains orientés (001) & (101) présentent une plus faible largeur (FWHM =  $11-14 \text{ cm}^{-1}$  &  $12-14 \text{ cm}^{-1}$  respectivement) que sur Ni(111) (FWHM  $\geq 19 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette tendance correspond à celle déduite des images SEM et du caractère géométrique ou non du BN. Ces observations montrent que la croissance du BN-2D est fortement affectée par les orientations cristallines des grains de Ni.

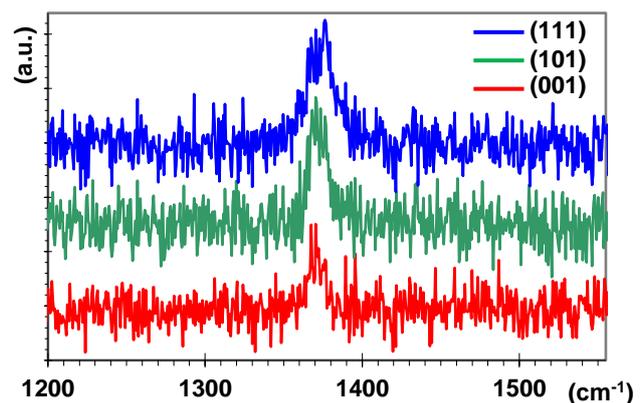


Figure 4.22: Exemples de spectres Raman mesurés sur des îlots de BN-2D obtenus sur différentes orientations cristallines (001), (101) et (111). Les mesures représentées ont été réalisées sur un autre échantillon que celui de la [figure 4.21](#). Les orientations ont été déterminés par analogie aux structures observées dans la [figure 4.21](#).

### 4.3.2 Orientations (111) & (001)

À cause du faible décalage du paramètre de maille entre Ni(111) et h-BN ( $\sim 0.4\%$ ) [17-21], le résultat de la partie précédente nous a semblé très inattendu. Nous avons donc préparé un autre échantillon sur un substrat de Ni monocristallin orienté (111), utilisant des conditions de croissance identiques à celles décrites dans la partie précédente. Une mesure EBSD antérieure à la croissance a été effectuée au centre de ce substrat pour vérifier l'orientation.

Conformément aux résultats précédents sur feuille polycristalline, nous identifions grâce aux observations SEM une morphologie granuleuse non géométrique de BN-2D avec des tailles de grains inférieures au micromètre (figure 4.23). La largeur du pic Raman mesuré sur les différents domaines marqués par les flèches bleues dans la figure 4.23-b ( $23-27\text{ cm}^{-1}$ ) est tout à fait comparable à celle détectée sur les grains orientés (111) des feuilles polycristallines. Ce BN-2D détecté sur Ni(111) n'est clairement pas adapté pour être intégré dans des dispositifs électroniques pour encapsuler le graphène.

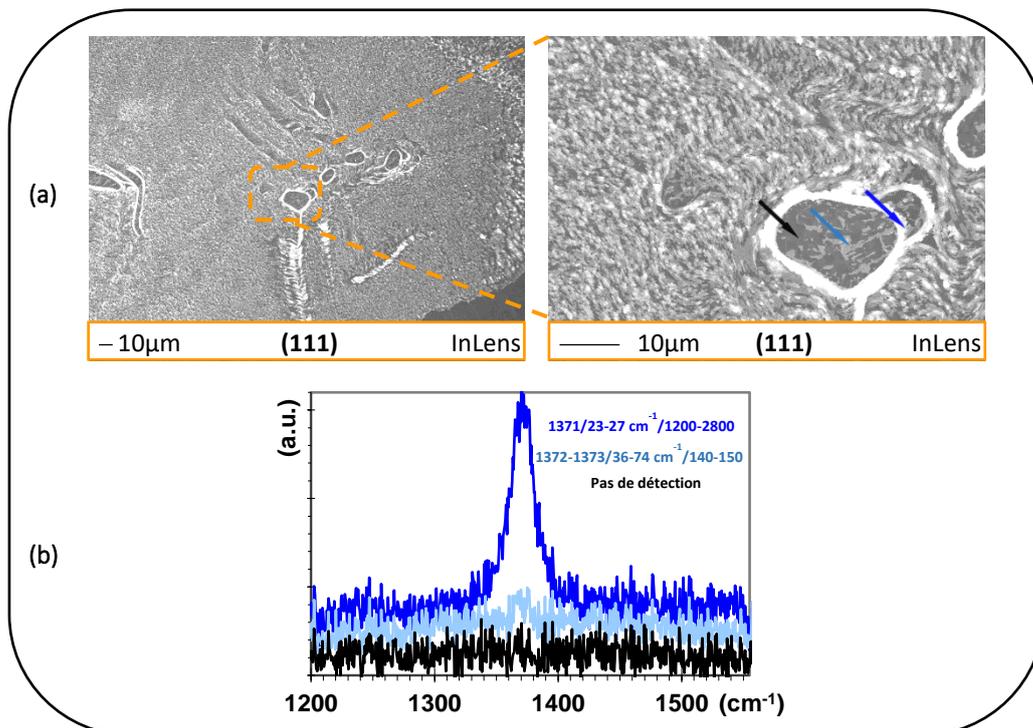


Figure 4.23: (a) Image SEM avec un faible et fort grossissement après croissance de BN sur Ni(111). Les flèches indiquent les endroits où les mesures Raman ont été réalisées. (b) Exemples de spectres Raman mesurés sur le BN marqué par les flèches dans (a). Les valeurs indiquées représentent respectivement la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité des pics Raman.

Il est intéressant de noter que les mesures XPS réalisées sur cet échantillon indique la présence de deux composantes d'azote et de bore séparées d'une même énergie de liaison  $\sim 1.7\text{eV}$  (figure 4.24). Le ratio d'intensité des deux paires de composantes  $B1:N1$  et  $B2:N2 \approx 1$  suggère la présence de deux configurations du BN. La paire  $B2:N2$  serait associée à du BN en forte interaction avec le Ni car nous retrouvons exactement les mêmes positions énergétiques que pour les échantillons obtenus avec borazine seule (voir chapitre 3). Dans cette hypothèse, les  $\pi$  plasmons mesurés sur le spectre N1s (figure 4.24-a) seraient alors associés à la paire  $B1:N1$  et non à  $B2:N2$ . Par analogie à ce qui a été précédemment décrit, les zones sombres observées au SEM pour lesquelles nous ne détectons pas le mode Raman  $E_{2g}$  (figure 4.23) semblent être à l'origine des composantes  $B2:N2$  alors que les zones granuleuses où le pic Raman est détecté seraient associées à  $B1:N1$ .

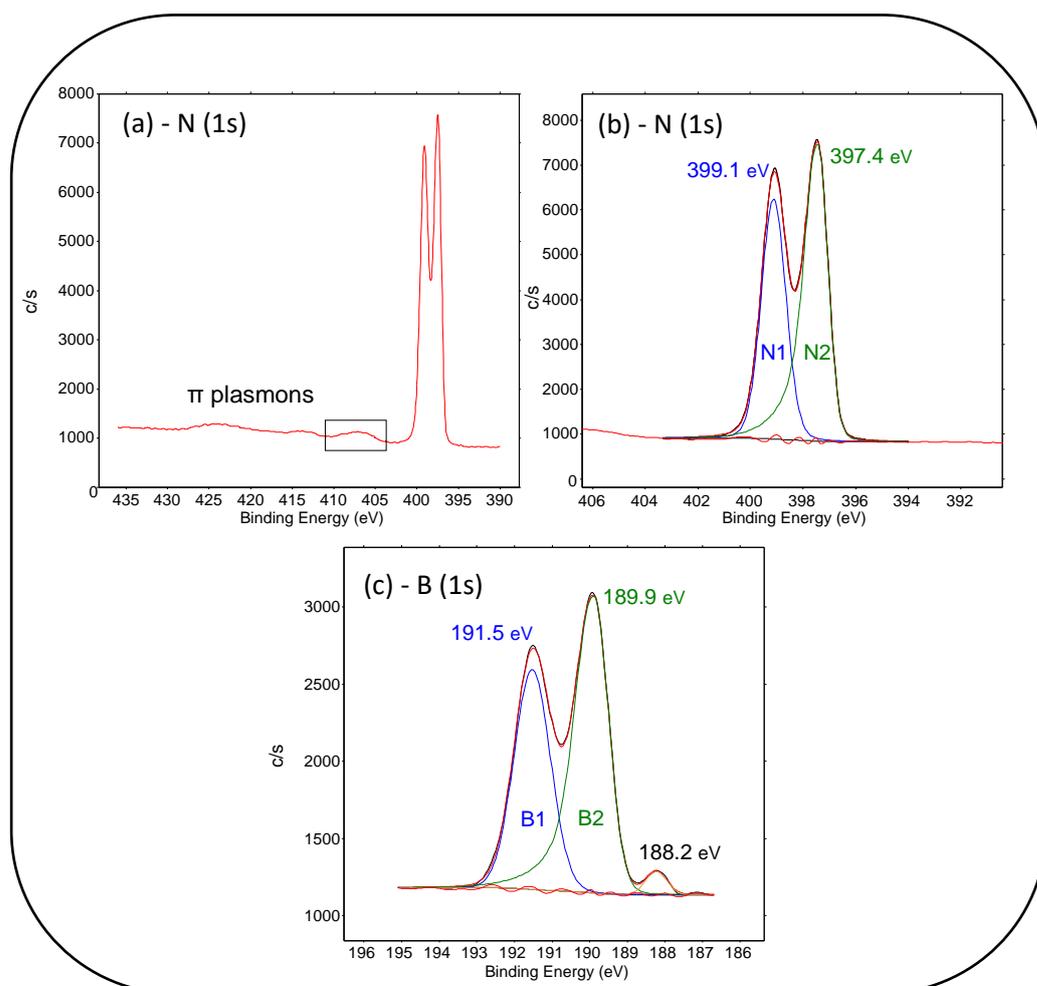


Figure 4.24: Spectres XPS des niveaux du cœur N1s (a,b) et B1s (c) obtenus après croissance de 4h à 900°C. Le rectangle dans (a) montre la détection des  $\pi$  plasmons.

Nous avons constaté qu'il existait sur ce monocristal (111) un grain de dimension  $\sim 2 \times 3 \text{ mm}^2$  ayant une réflectance différente de celle observée sur les autres zones. Les mesures XPS sur ce grain nous ont montré que les pics bore et azote ne comportent qu'une seule composante et avaient un ratio d'intensité B:N  $\approx 1$  caractéristique d'un BN stœchiométrique (figure 4.25). En combinant observations SEM, EBSD et mesures Raman, nous avons observé que l'orientation de ce grain était en fait (001) (figure 4.26), mais aussi que les îlots de BN-2D possédaient une structure non granuleuse avec une plus faible largeur Raman (figure 4.27) que ceux obtenus sur Ni (111).

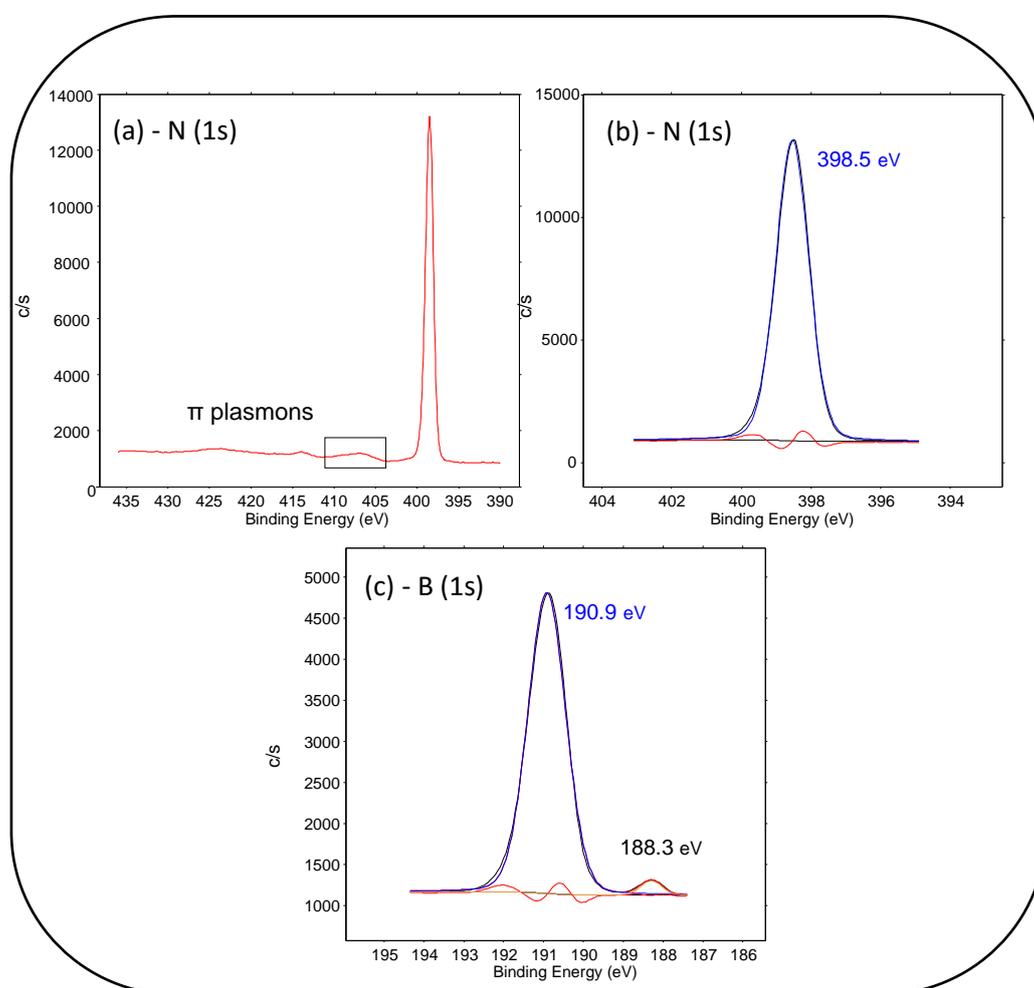


Figure 4.25: Spectres XPS des niveaux du cœur N1s (a,b) et B1s (c) détectés sur le grain désorienté sur un monocristal (111). Le rectangle dans (a) montre la détection des  $\pi$  plasmons. Contrairement à la figure 4.24 les spectres N1s et B1s sont formés par une seule composante.

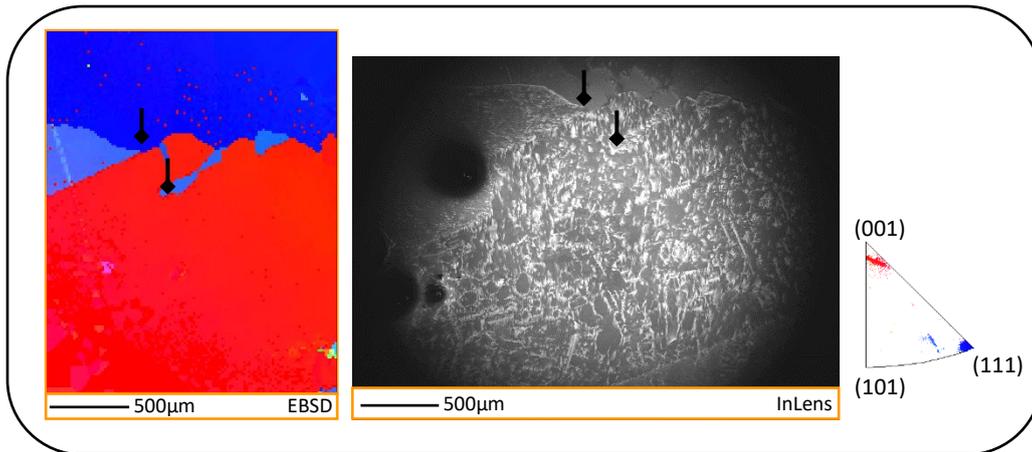


Figure 4.26: Cartographie EBSD et image SEM correspondante du grain observé sur le grain désorienté sur un monocristal (111). L'orientation détecté sur ce grain est (001). Les flèches noires montrent la correspondance entre ces deux images.

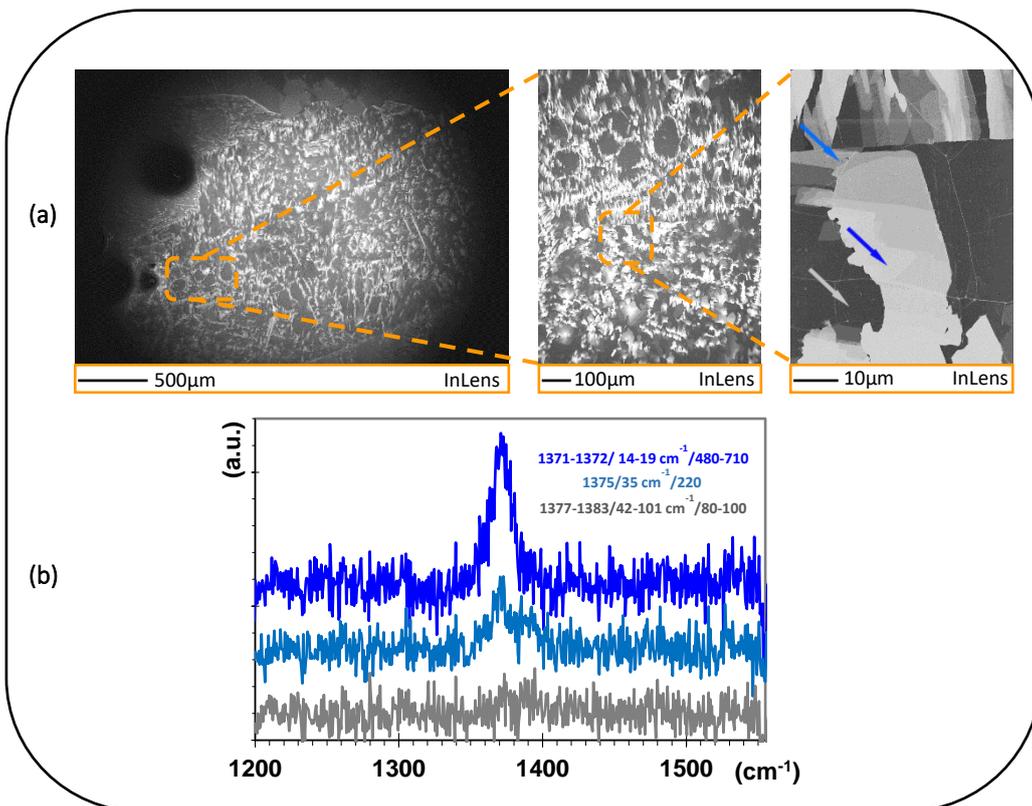


Figure 4.27: (a) Images SEM du grain orienté (001) à différents grossissements. Les flèches indiquent les endroits où les mesures Raman ont été réalisées. (b) Exemples de spectres Raman mesurés sur les domaines marqués par les flèches dans (a). Les valeurs indiquées représentent respectivement la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité des pics Raman.

Ces résultats confirment les résultats obtenus sur les feuilles polycristallines décrits dans la partie **4.3.1**. La qualité du BN-2D dépend de l'orientation cristalline du substrat de Ni: la qualité est moindre sur Ni(111) que sur Ni(001) & (101). La détection de deux composantes bien séparées en XPS, dont une est associée à un fort couplage avec le substrat, suggère que le mécanisme de croissance de BN sur Ni (111) serait au moins partiellement de type épitaxial. L'absence de cette hybridation sur (001) peut être l'origine de la meilleure qualité du BN correspondant.

### **4.3.3 Prétraitement du Substrat**

Nous nous sommes enfin intéressés à étudier l'impact de la création de points de nucléation sur la croissance et la qualité du BN. Pour cela, nous avons recuit une feuille de Ni polycristalline sous flux d' $H_2$  à 1050°C dans une chambre dédiée à la croissance CVD, puis nous avons réalisé la croissance standard dans le bâti MBE. Comme le montre la [figure 4.28-b](#), par comparaison au recuit standard réalisé à 1000°C sous UHV dans la chambre MBE ([figure 4.28-a](#)), ce prétraitement de la feuille de Ni a engendré l'apparition de nombreux points de nucléation. Une analyse plus détaillée de l'origine de ces sites de nucléation devrait être effectuée, mais nous n'avons pas pu la mettre en œuvre dans le cadre de cette thèse.

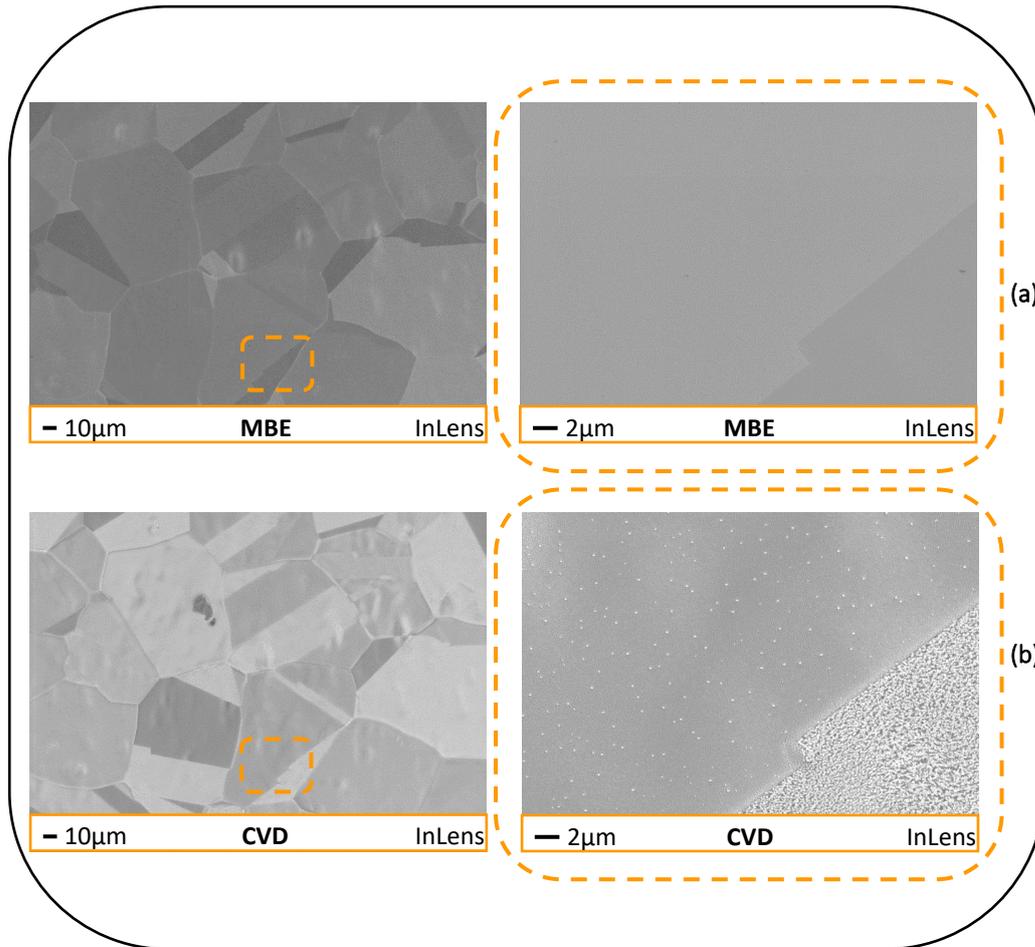


Figure 4.28: (a) Images SEM à différents grossissements après recuit UHV à 1000°C. (b) et après recuit sous pression d'H<sub>2</sub> à 1050°C dans une chambre CVD.

Après croissance de BN sur ce substrat, nous avons noté que ce prétraitement avait fortement impacté la totalité de l'échantillon. En effet les mesures Raman et SEM (figure 4.29) montrent que partout nous détectons du BN de structure et de qualité très semblables à celles détectées sur Ni (111).

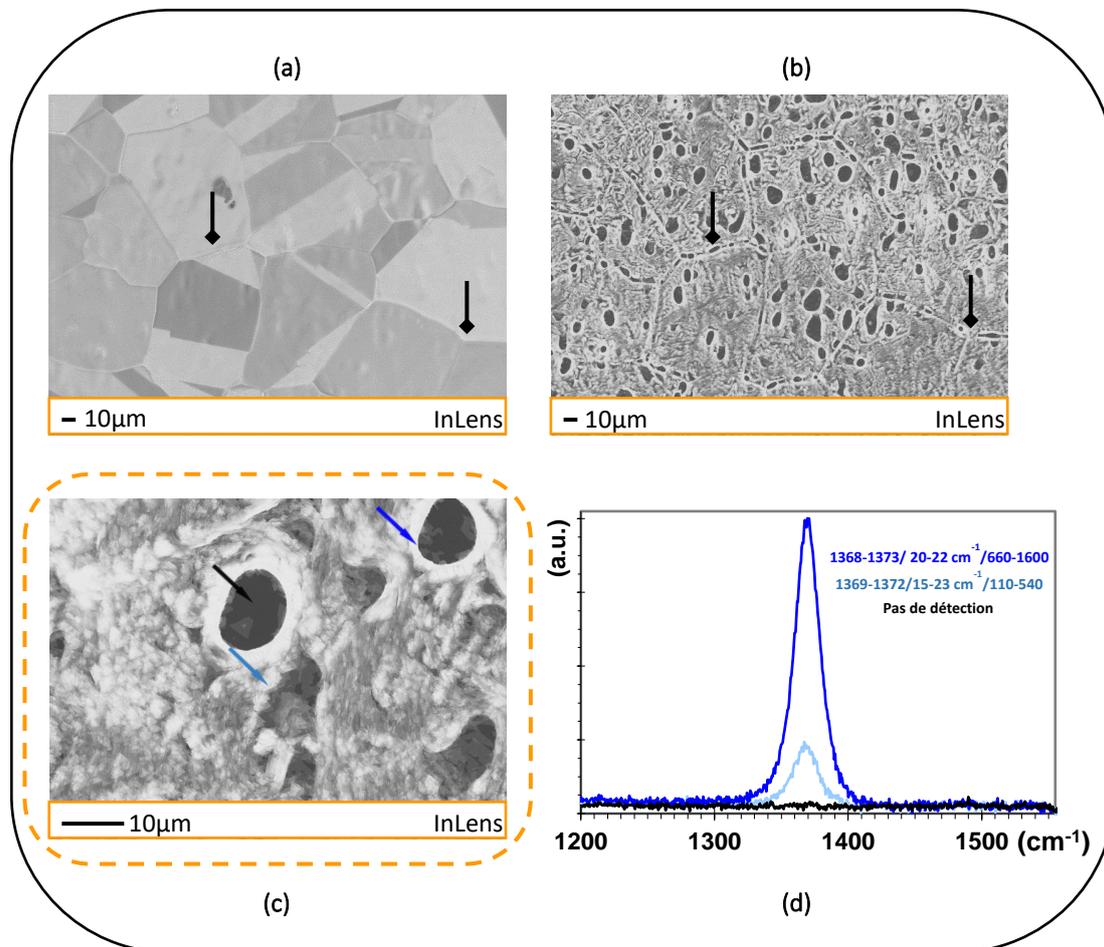


Figure 4.29: Image SEM avant (a) et après croissance (b) de BN sur le substrat contenant les sites de nucléation induits par un recuit sous H<sub>2</sub>. Les flèches noires indiquent la correspondance entre ces deux images. (c) Image SEM après croissance avec un plus grand grossissement qu'en (b). Les flèches indiquent les endroits où les mesures Raman ont été réalisées. (d) Exemples de spectres Raman mesurés sur les domaines marqués par les flèches dans (c). Les valeurs indiquées représentent respectivement la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité des pics Raman.

L'analyse XPS indique un comportement identique à celui mesuré sur le substrat monocristallin (111). Nous détectons les mêmes paires de composantes B1s et N1s (figure 4.30). Le fait que la zone sondée en XPS (~400x400 μm<sup>2</sup>) soit largement supérieure aux dimensions des grains de Ni des substrats polycristallins, confirme que ce prétraitement a affecté les grains de Ni quelle que soit leur orientation. Cet impact est illustré sur l'image SEM où nous observons partout une même structure de BN (figure 4.29-b). Cette qualité de BN serait plutôt liée à la plus grande rugosité de surface induite par la formation de nombreux sites de nucléation. Le facteur  $d/\lambda$ , ~ 2 fois plus grand que celui détecté sur les feuilles sans recuit CVD (1.05 contre 0.60), confirme cette idée. Dans ces conditions le libre parcours moyen des ad-atomes serait très faible et conduirait à un enchevêtrement des domaines de BN se traduisant par un plus grand désordre en surface.

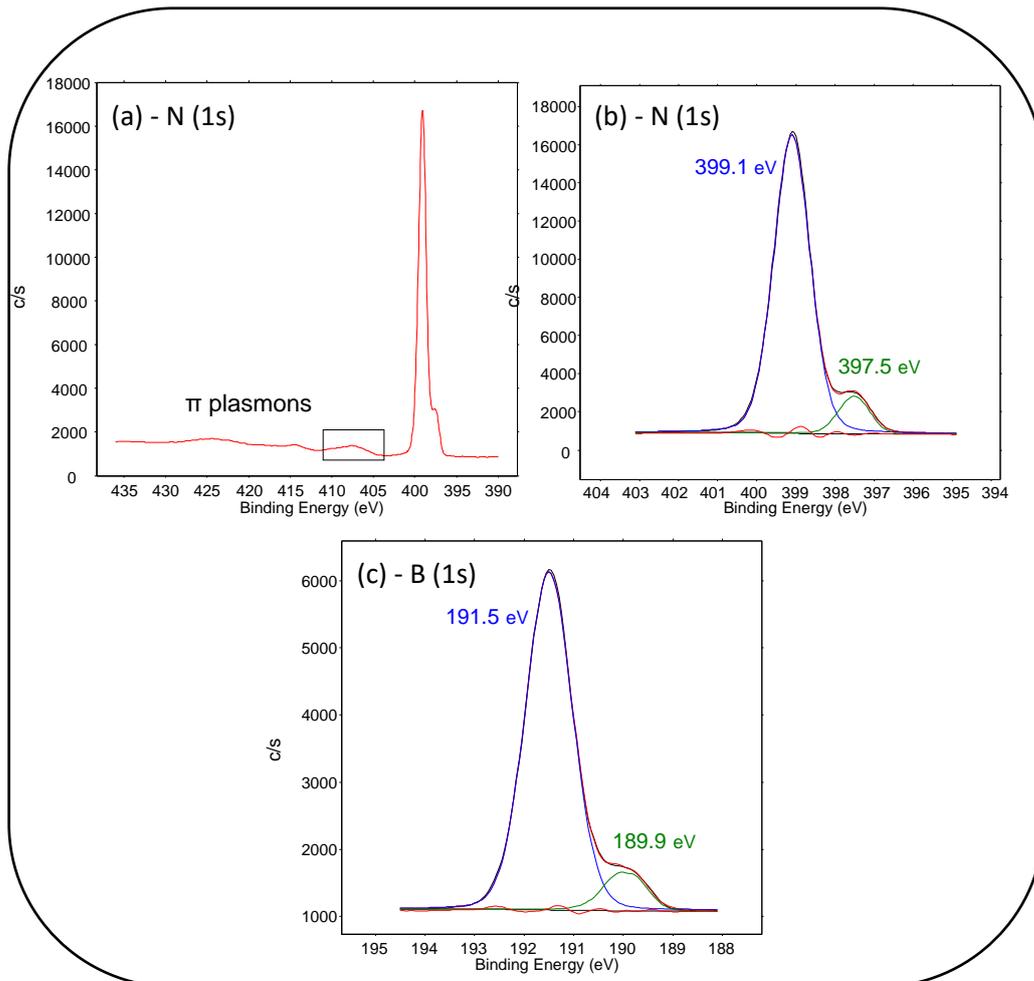


Figure 4.30: Spectres XPS des niveaux du cœur N1s (a,b) et B1s (c) à  $\Theta=45^\circ$  obtenus après prétraitement CVD. Le rectangle dans (a) montre la présence des  $\pi$  plasmons. Conformément aux spectres mesurés sur Ni(111)-figure 4.24 les spectres N1s et B1s sont formés par deux composantes, comme ce qui a été observé sur Ni(111).

Ces analyses indiquent que la qualité du BN-2D dépend clairement de l'orientation des grains de Ni. La meilleure qualité de BN-2D est obtenue sur les grains (001) & (101) et non sur (111). La rugosité de surface paraît être un facteur important dans la croissance de BN. Le fait que les mesures XPS sur Ni (111) soient identiques sur l'échantillon après traitement  $H_2/CVD$  peut suggérer que nos conditions de traitement MBE ne sont pas suffisantes pour diminuer la rugosité des grains orientés (111). Vu la dépendance du coefficient de diffusion du nickel en fonction de l'orientation cristalline [22-24], un recuit à  $1000^\circ C$  sur le substrat polycristallin serait suffisant pour aplanir les grains (001) & (101) mais pas (111). Un traitement plus efficace devrait être considéré pour le Ni(111). Il a aussi été récemment proposé que la

structure en marches micrométriques du Ni(111) pourrait induire des contraintes dans le film, à l'origine de fautes d'empilement [25].

#### **4.4 Phase cristalline du BN-2D**

Les résultats mentionnés dans les parties précédentes nous ont poussé à caractériser davantage nos îlots de BN-2D par d'autres techniques afin de mieux comprendre leur structure cristalline. Une analyse de cathodoluminescence et des mesures Raman complémentaires, notamment basses fréquences, sont présentées dans cette partie. Elles mettent en valeur la bonne qualité de ces îlots BN-2D, et suggèrent la nature rhomboédrique de l'empilement des plans de BN.

##### **4.4.1 Cathodoluminescence**

Plusieurs îlots de BN-2D ont été étudiés par cathodoluminescence à basse température (5K) par A. Plaud et J. Barjon au GEMAC à l'Université de Versailles. Les zones d'analyse choisies ainsi que les spectres mesurés sont présentés dans la [figure 4.31](#). Les spectres CL ont été enregistrés en balayant une région de  $28 \mu\text{m}^2$  centrée sur chaque îlot avec des électrons d'énergie 5 keV. Un spectre CL typique est représenté dans la [figure 4.31-b](#). Les multicouches BN-2D sont luminescentes uniquement dans l'ultraviolet, ce qui traduit une bonne qualité générale du BN et plus particulièrement la faible incorporation de défauts et impuretés [26].

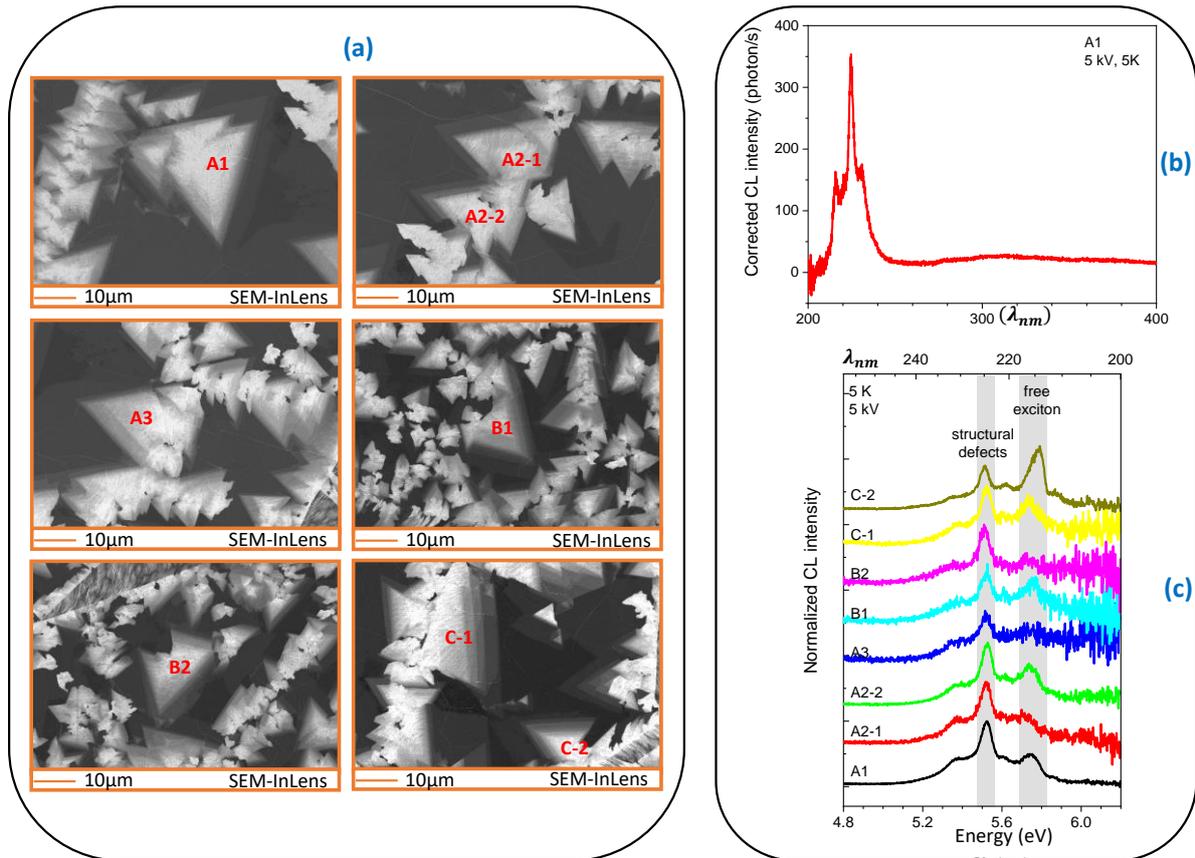


Figure 4.31: (a) Images SEM montrant les îlots de BN-2D où les mesures de cathodoluminescence ont été réalisées. (b) Spectre CL typique obtenu en excitant une région de  $28\mu\text{m}^2$  centrée sur les îlots de BN-2D. (c) Spectres normalisés détectés sur les différents îlots de BN-2D en (a).

Deux contributions principales sont détectées (figure.4.31-c): nous observons d'une part des recombinaisons d'excitons libres avec un maximum d'émission à 5.767 eV associé aux excitons indirects  $\text{iX}$  (phonon TO) [27], et d'autre part une luminescence liée à des défauts structuraux avec des maxima à 5.511 et 5.368 eV. Ces signaux liés aux défauts sont distincts de ceux détectés pour du h-BN, dans lequel un maximum à 5.463 eV est obtenu [28]. Ce résultat suggère que l'empilement des plans BN dans nos échantillons pourrait ne pas être la structure AA' attendue pour du h-BN. Cependant, la nature 2D n'est pas remise en cause, étant donnée la détection des  $\pi$  plasmons en photoémission. Ceci indique que nous pourrions plutôt être en présence de r-BN (empilement ABC) [25]. Cependant la largeur et la faible intensité des pics empêchent la résolution des contributions des différents phonons qui pourraient permettre de discriminer les mesures de luminescence entre r-BN et h-BN.

D'autres mesures ont été réalisées sur l'îlot C1, à plus faible énergie (2 KeV) afin de favoriser le signal issu des quelques plans de BN localisés en surface [29]. Le signal de luminescence de BN est clairement mieux résolu à 2 keV (figure.4.32) qu'à 5 keV (figure 4.31-c).

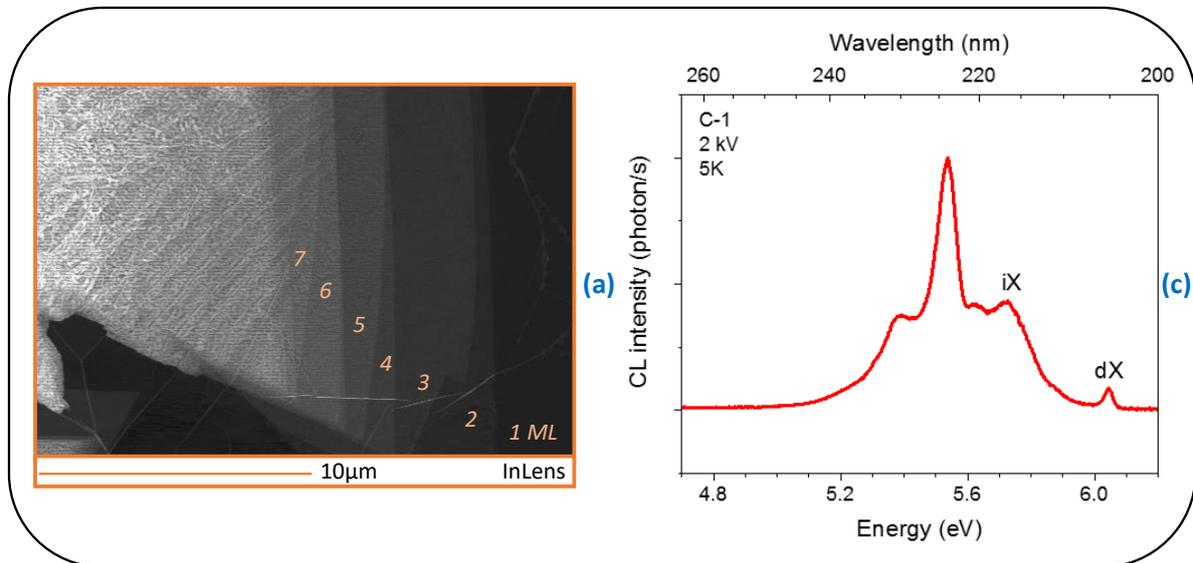


Figure 4.32: Images SEM montrant l'îlot C-1 (a) ainsi que le spectre CL détecté dessus à 5K et 2KV (b). Le contraste dans l'image SEM indique qu'on a plus de 7 ML de BN-2D mais clairement moins que 80 nm.

Grâce au meilleur rapport signal/bruit, un faible pic de luminescence est maintenant détecté à 6.045 eV. Il correspondrait à la recombinaison des excitons directs dX non thermalisés pour du h-BN massif (épaisseur  $\sim 80$ nm), observé simultanément avec les répliques TO, LO, LA des excitons indirects iX [27]. Cependant, l'image SEM de la zone C-1 (figure 4.32-a) indique que cet îlot ne peut être considéré comme du matériau massif. Les excitons de surface sont attendus à 5.9 eV pour des couches atomiques de h-BN dont l'épaisseur est comprise entre 6 et 27 ML [30], mais ils ne sont pas détectés sur ce spectre (figure 4.32-b). Ces observations suggèrent encore un comportement différent de notre matériau BN de celui du h-BN avec empilement AA', ce qui nous a poussé à caractériser ces domaines BN par d'autres techniques complémentaires afin de déterminer leur phase cristalline.

#### 4.4.2 Raman basse fréquence

Comme mentionné au **chapitre 1**, le BN 2D peut exister sous deux phases cristallines stables, le h-BN et le r-BN. La différence entre ces deux structures vient de la différence d'empilement de plans identiques de BN, de type (ABC) dans r-BN et de type (AA') dans h-BN [31]. La détection du mode de vibration intra-planaire  $E_{2g}$  à  $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  ne permet pas de distinguer ces deux structures, car c'est un mode actif pour les deux empilements. Il existe par contre deux autres pics à  $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$  [32] et  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  [33], associés respectivement à des modes de vibrations inter-planaire et transverse, qui ne sont pas actifs simultanément pour le h-BN et le r-BN. Le pic basse fréquence à  $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$  n'est actif que pour le h-BN (mais nécessite un banc de mesures permettant de détecter des pics très proches de la raie d'excitation) et celui à  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  ne l'est que pour le r-BN [34]. Ces deux modes sont particulièrement difficiles à détecter du fait de leur faible intensité.

Nous avons donc réalisé des mesures Raman basses fréquences pour connaître la nature exacte de l'empilement dans nos îlots de BN 2D. Le système Raman à l'IEMN ne permettant pas d'effectuer des analyses de décalage Raman  $< 100 \text{ cm}^{-1}$ , ces mesures ont été réalisées par I. Stenger au GEMAC à l'Université de

Versailles, sur le même échantillon déjà étudié en cathodoluminescence. En comparant notre BN-2D au h-BN massif (figure 4.33), nous pouvons constater l'absence du mode basse fréquence, ce qui montre que l'empilement dans ces îlots multicouches n'est pas AA' comme pour le h-BN. Cependant, le mode à  $800 \text{ cm}^{-1}$  n'a pu être détecté après  $\sim 15 \text{ h}$  d'intégration. Il ne nous est pas possible de conclure à l'absence définitive de ce mode de vibration, ce qui exclurait la présence de r-BN,

ou si l'intensité de ce mode est trop faible pour être observée dans notre cas [25]. Nous avons

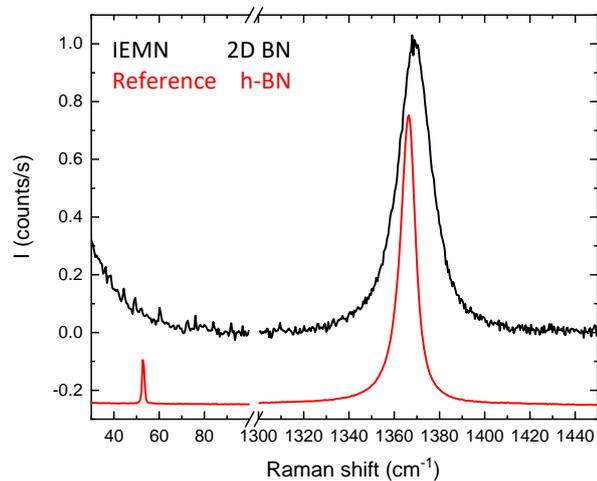


Figure 4.33: Spectre Raman enregistré sur le BN-2D (courbe noire), comparé au spectre mesuré sur du h-BN massif présentant le mode basse fréquence à  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  (courbe rouge). Les mesures ont été réalisées avec un laser de 514 nm, 10 mW, une résolution de  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ , et pour une durée d'intégration de 1h30 sur le BN- 2D et 4 minutes pour le h-BN massif.

alors essayé une autre approche pour la spectroscopie Raman, en utilisant une source d'excitation à plus haute énergie dans l'ultraviolet (266 nm). Ces mesures ont été réalisées au LASIRE à l'Université de Lille. L'avantage évident de travailler à 266 nm au lieu de 473 nm est l'augmentation très importante de l'intensité du mode  $E_{2g}$  (figure 4.34).

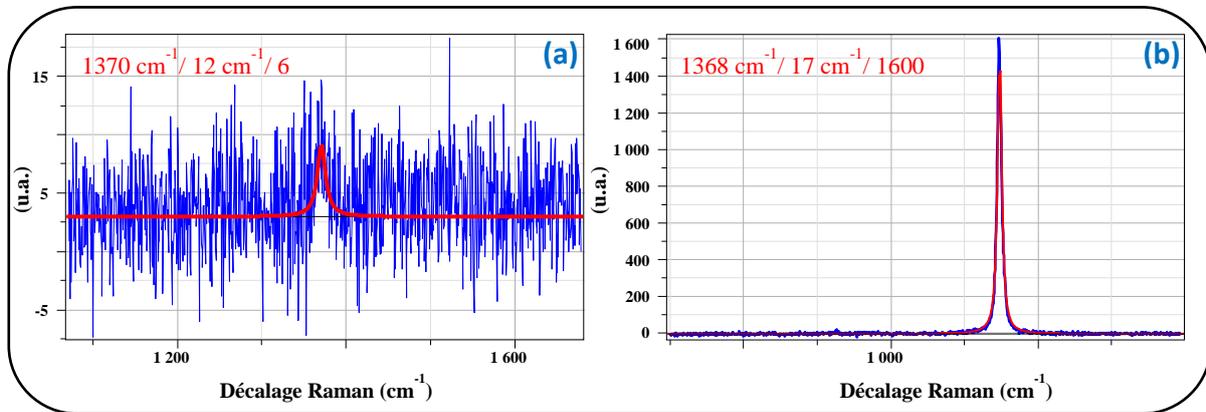


Figure 4.34: Spectres Raman montrant le mode de vibration planaire  $E_{2g}$  à  $\sim 1368 \text{ cm}^{-1}$  mesurés sur le même îlot de BN 2D avec un laser à 473 nm (a) et à 266 nm (b). Les valeurs en rouge représentent respectivement la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité du pic. Les atténuations ont été choisies de façon à obtenir une puissance identique dans les 2 cas ( $\sim 1 \text{ mW}$ ). Les intensités ne sont pas corrigées pour tenir compte des courbes de réponse de chaque banc de mesures.

Le spectre mesuré à 266 nm (figure 4.35) confirme la détection d'un pic de très faible intensité à  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  avec une FWHM de  $38 \text{ cm}^{-1}$  similaire à celle mesurée par Prevost et al. [25]. L'échantillon analysé, déjà abondamment étudié dans la partie 4.2.2, avait été obtenu en utilisant les mêmes paramètres de croissance que celui étudié en cathodoluminescence et en Raman basses fréquences. La présence de ce pic est cohérente avec l'analyse de cathodoluminescence et permet de confirmer la nature rhomboédrique de ces îlots de BN-2D.

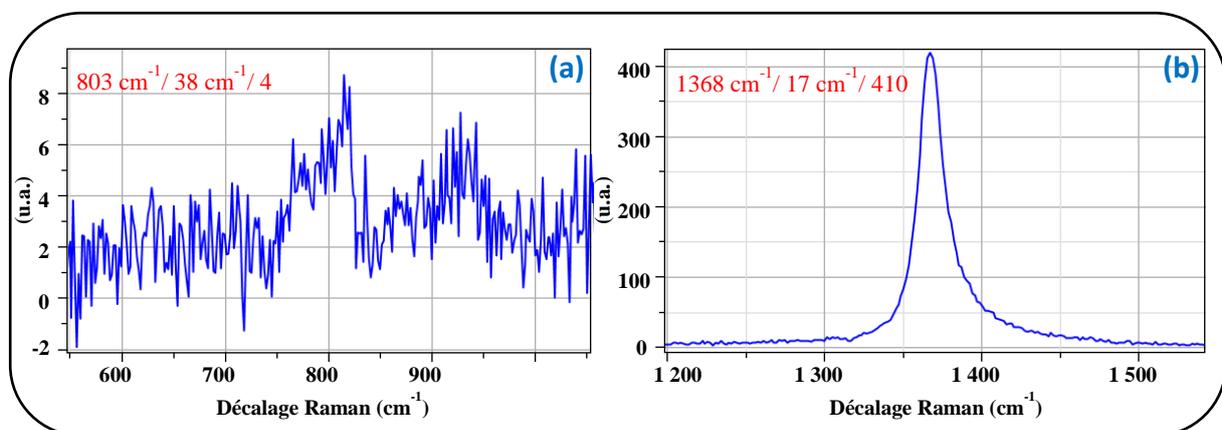


Figure 4.35: Spectre Raman détecté sur le BN 2D avec excitation à 266 nm montrant le mode de vibration transverse à  $803 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au r-BN (a) et le mode de vibration planaire  $E_{2g}$  à  $1368 \text{ cm}^{-1}$  (b). Les valeurs en rouge représentent respectivement la position, la largeur et l'intensité des pics.

# Conclusion

En utilisant la borazine associée à l'azote actif, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir du BN plus épais qu'avec la borazine seule. Après optimisation des paramètres de croissance, nous avons obtenu des îlots triangulaires de BN-2D de bonne qualité cristalline du point de vue largeur du pic Raman, structure géométrique et détection de  $\pi$  plasmons. Les mesures de cathodoluminescence et de Raman montrent que l'empilement des multi-plans de BN ne correspond pas à celui rencontré dans le h-BN (AA'), mais plutôt à l'autre structure 2D du BN rhomboédrique.

Malgré la bonne qualité obtenue, nous avons observé que les dimensions caractéristiques de ces îlots triangulaires saturent à  $\sim 15 \mu\text{m}$ , quelle que soit la durée de la croissance. Le BN synthétisé reste hétérogène et des domaines fortement couplés au substrat de Ni sont formés. Cette hybridation se traduit par une interaction complexe du BN à l'interface du Ni où les atomes de bore semblent être plus couplés au substrat de Ni que ceux d'azote. La non détection du pic Raman sur ces domaines résulterait donc de ce couplage électronique.

L'hétérogénéité de couplage et de dimension d'îlots nous a incités à étudier d'autres facteurs pouvant affecter la croissance du BN-2D. En évaluant la dépendance de la qualité du BN-2D à l'orientation cristalline et à l'état de surface nous avons montré que sur l'orientation (111) la qualité du BN-2D est moins bonne que celle détectée sur (001) et (101). Cette disparité en qualité serait plutôt liée à la rugosité de surface influant les conditions de nucléations des domaines de BN.

# Références Bibliographiques

- [1] A. Nash et al., *The Ni-Ta (Nickel-Tantalum) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5, 259, (1984).
- [2] K. Klosek et al., *Optimization of nitrogen plasma source parameters by measurements of emitted light intensity for growth of GaN by molecular beam epitaxy*, Thin Solid Films, 534, 107, (2013).
- [3] Berns et al., *Cubic boron nitride synthesis in low-density supersonic plasma flows*, Appl. Phys. Lett., 68, 2711, (1996).
- [4] R. Trehan et al., *Auger and x-ray electron spectroscopy studies of hBN, cBN, and N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion irradiation of boron and boron nitride*, J. Vac. Sci. Technol. A, 8, 4026, (1990).
- [5] G. Cassabois et al., *Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap Semiconductor*, Nat. Photonics, 10, 262, (2016).
- [6] S. Reich et al., *Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B, 71, 205201, (2005).
- [7] Ki Kang Kim et al., *Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition*, Nano Lett., 12, 161, (2012).
- [8] Ji-Hoon Park et al., *Large-Area Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Pt Foil*, ACS Nano, 8, 8520, (2014).
- [9] Xuesong Li et al., *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science, 324, 1312, (2009).
- [10] Jennifer K. Hite et al., *Electron Backscatter Diffraction Study of Hexagonal Boron Nitride Growth on Cu Single-Crystal Substrates*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 15200, (2015).
- [11] Roman V. Gorbachev et al., *Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures*, Small, 7, 465, (2011).
- [12] M. P. Seah, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (The Cromwell Press, Trowbridge)*, Chap. 13, Sec. 13.5, p. 369, (2003).
- [13] Yi-Hsien Lee et al., *Growth selectivity of hexagonal-boron nitride layers on Ni with various crystal orientations*, RSC Adv., 2, 111, (2012).
- [14] Hyunjin Cho et al., *Growth kinetics of white graphene (h-BN) on a planarised Ni foil surface*, Scientific Reports, 5, 11985, (2015).
- [15] Harry Chou et al., *Dependence of h-BN Film Thickness as Grown on Nickel Single-Crystal Substrates of Different Orientations*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 44862, (2018).
- [16] L. Vitos et al., *The surface energy of metals*, Surface Science, 411, 186, (1998).

- [17] A. Nagashima et al., *Electronic Structure of Monolayer Hexagonal Boron Nitride Physisorbed on Metal Surfaces*, Phys. Rev. Lett., 75, 3918, (1995).
- [18] E. Rokuta et al., *Phonon Dispersion of an Epitaxial Monolayer Film of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111)*, Phys. Rev. Lett., 79, 4609, (1997).
- [19] W. Auwärter et al., *XPD and STM investigation of hexagonal boron nitride on Ni (111)*, Surf. Sci., 429, 229, (1999).
- [20] G.B. Grad et al., *Density functional theory investigation of the geometric and spintronic structure of h-BN/Ni(111) in view of photoemission and STM experiments*, Phys. Rev. B., 68, 085404, (2003).
- [21] W. Auwärter et al., *Synthesis of One Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine (ClBNH)<sub>3</sub>*, Chem. Mater., 16, 343, (2004).
- [22] N. Azzzerri et al., *Surface diffusion measurements in nickel using a modified relaxation technique*, Metallography, 9, 233, (1976).
- [23] P. S. Maiya et al., *Surface Self-Diffusion and Surface Energy of Nickel*, J. Appl. Phys., 38, 698, (1967).
- [24] J. M. Blakely et al., *SURFACE SELF DIFFUSION MEASUREMENTS ON NICKEL BY THE MASS TRANSFER METHOD*, Acta Metall., 9, 23, (1961).
- [25] H. Prevost et al., *Heteroepitaxial growth of sp<sup>2</sup>-hybridized boron nitride multilayer on nickel substrates by CVD: the key role of the substrate orientation*, 2D Mater., 7, 045018, (2020).
- [26] Kenji Watanabe et al., *Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*, Nat. Mater., 3, 404 (2004).
- [27] Léonard Schué et al., *Bright Luminescence from Indirect and Strongly Bound Excitons in h-BN*, Phys. Rev. Lett., 122, 067401, (2019).
- [28] K. Watanabe et al., *Jahn-Teller effect on exciton states in hexagonal boron nitride single crystal*, Phys. Rev. B, 79, 193104, (2009).
- [29] Léonard schue, *Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp<sup>2</sup>: des cristaux massifs aux feuillets atomiques*, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2017).
- [30] Léonard Schué et al., *Dimensionality effects on the luminescence properties of hBN*, Nanoscale, 8, 6986, (2016).
- [31] Kenji Watanabe et al., *Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and Its Application*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 8, 977, (2011).
- [32] K. H. Michel et al., *Phonon dispersions and piezoelectricity in bulk and multilayers of hexagonal boron nitride*, Phys. Rev. B, 83, 115328, (2011).

[33] Jun Liu et al., *Cubic-to-rhombohedral transformation in boron nitride induced by laser heating: in situ Raman-spectroscopy studies*, Phys. Rev. B, 51, 8591, (1995).

[34] Alexandre Plaud, *Excitons dans le nitrure de bore lamellaire : étude des phases hexagonale, rhomboédrique et d'hétérostructures 2D*, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2020).



# **Conclusion**

Ma thèse a débuté avec l'ambition d'étudier la croissance du h-BN sur différents substrats. Cependant, cette ambition s'est révélée très optimiste, du fait de la complexité des mécanismes de croissance. L'utilisation du Ni comme substrat, seulement envisagée pour une phase initiale d'exploration, a en fait duré toute la période de cette thèse.

En utilisant la borazine seule, nous avons mis en évidence l'effet catalytique du Ni qui permet la croissance de h-BN d'épaisseur comprise entre 1 et 2 plans sur de larges dimensions. Un fort couplage électronique existe à l'interface h-BN/Ni se traduisant par la nature asymétrique des pics B1s, N1s et une absence de  $\pi$  plasmons dans les spectres de photoémission. La transformation de la nature des pics, d'asymétrique en symétrique, et l'observation des  $\pi$  plasmons sont deux facteurs qui confirment le découplage du h-BN après transfert. La présence des  $\pi$  plasmons est la signature dans les spectres XPS de la nature bidimensionnelle du BN.

En associant la borazine à l'azote actif, nous avons montré qu'un excès d'élément V permet de s'affranchir de l'effet catalytique du substrat de Ni. Nous avons optimisé les paramètres de croissance jusqu'à l'obtention d'îlots de BN-2D de bonne qualité cristalline dont l'empilement correspondrait plutôt à du BN rhomboédrique qu'à du BN hexagonal. Malgré la bonne qualité obtenue pour certains domaines, le matériau obtenu est hétérogène en termes d'épaisseur, de qualité cristallographique, de répartition en surface et de couplage électronique avec le substrat. Cette disparité en qualité est notamment liée à l'orientation cristalline et pourrait résulter de la rugosité de surface qui affecterait les conditions de nucléations.

La motivation initiale de ce travail était de réaliser à terme des hétérostructures impliquant BN et graphène. Nous ne pensons pas pouvoir profiter de la bonne qualité des îlots de BN-2D étudiés dans ce mémoire, du fait de la grande hétérogénéité de leur répartition. Il serait intéressant d'étudier les possibilités de croissance sélective dans ces mêmes conditions. Au contraire, le h-BN synthétisé par borazine seule a pu être exploité au sein de l'équipe Carbon à l'IEMN (E. Pallechi, S. Skrzypczak) qui ont pu réaliser des interrupteurs RF à base de h-BN

monoplan transféré. Les premières mesures de transition entre les états conducteur et isolant à travers le BN semblent prometteuses, reflétant ainsi la bonne qualité cristalline de notre h-BN.

Les mesures en cathodoluminescence et Raman suggèrent la nature rhomboédrique du BN-2D élaboré à partir de borazine et d'azote actif. Des observations en microscopie électronique à transmission sont prévues en collaboration avec F. Fossard à l'ONERA pour étudier l'empilement exact des îlots de BN-2D. Une autre piste de recherche semblant intéressante est de se focaliser sur l'état de surface des substrats de Ni, notamment pour l'orientation (111). Réduire la rugosité en surface pourrait contribuer à l'amélioration de la qualité du BN synthétisé. W. Battista-Pessoa, en séjour post-doctoral dans l'équipe EPIPHY, a débuté récemment des études d'électropolissage du Ni. Finalement, la cellule haute température de bore étant maintenant fonctionnelle il est maintenant possible de réaliser des essais de croissance à deux sources B et N séparées. Ces travaux sont en cours, grâce à l'arrivée de W. Battista-Pessoa.



## Annexe 1 - Origine du pic à 188 eV ?

Selon la littérature, le pic observé à 188 eV en photoémission est attribué à des liaisons B-Ni [1-2] ou à des liaisons B-B [2-4]. Sans pouvoir identifier l'origine de ce pic dans nos échantillons, nous résumons ici les différentes observations le concernant.

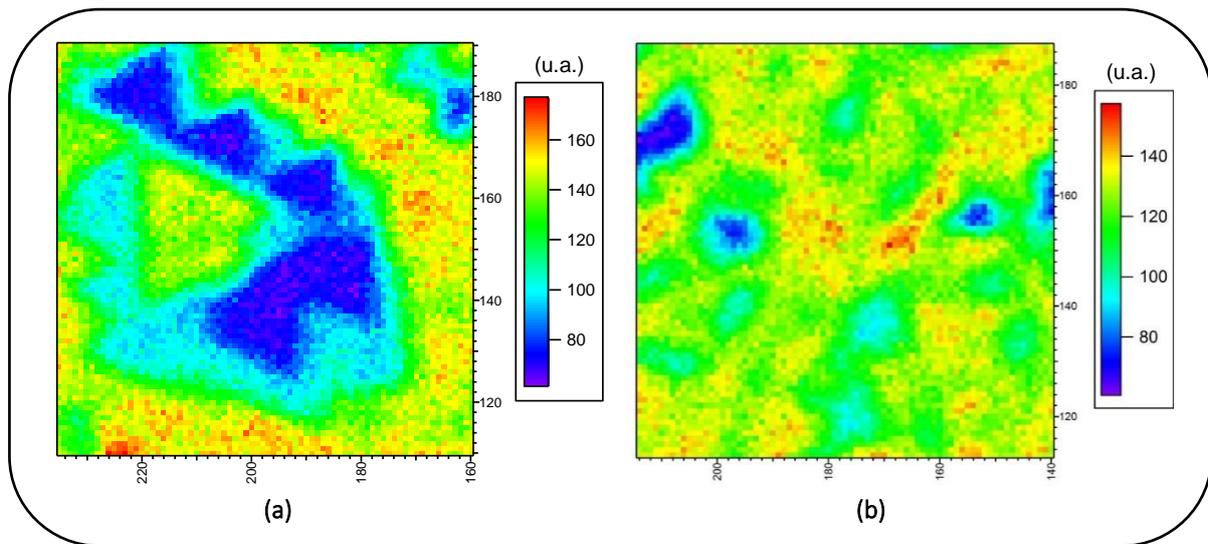


Figure A1.1: Cartographies d'intensité de photoémission du niveau de cœur N1s du BN synthétisé sur Ni en associant borazine et plasma azote (énergie photonique 700 eV, temps d'intégration 1000 ms). Les dimensions sont  $76 \times 80 \mu\text{m}^2$  (a) et  $94 \times 76 \mu\text{m}^2$  (b).

Sur ces cartographies d'intensité de photoémission (figure A1.1) obtenus après croissance à partir de borazine et plasma azote, nous remarquons que le pic à 188 eV n'est observé que lorsque l'intensité du pic de B associé au BN est faible (figure A1.2). La figure A1.3 représente les variations d'intensité du pic Ni3p (a) et du pic à 188 eV (b) en fonction de l'intensité du pic N1s. La composante à 188 eV est d'autant plus intense que le nickel est

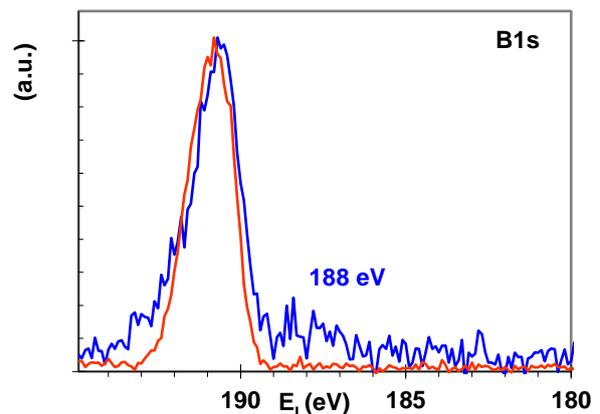


Figure A1.2: Spectres de photoémission normalisés mesurés en différents points sélectionnés de la cartographie A1.1-b. L'échelle de couleur est identique à celle de la cartographie, le spectre bleu (respectivement rouge) correspond à une zone de faible (forte) intensité.

déecté. Ces résultats suggèrent que le pic à 188 eV correspond à des liaisons localisées à l'interface entre le Ni et le BN. La disparition de cette composante après transfert chimique (partie 3.2.3 du chapitre 3) est cohérente avec ce résultat.

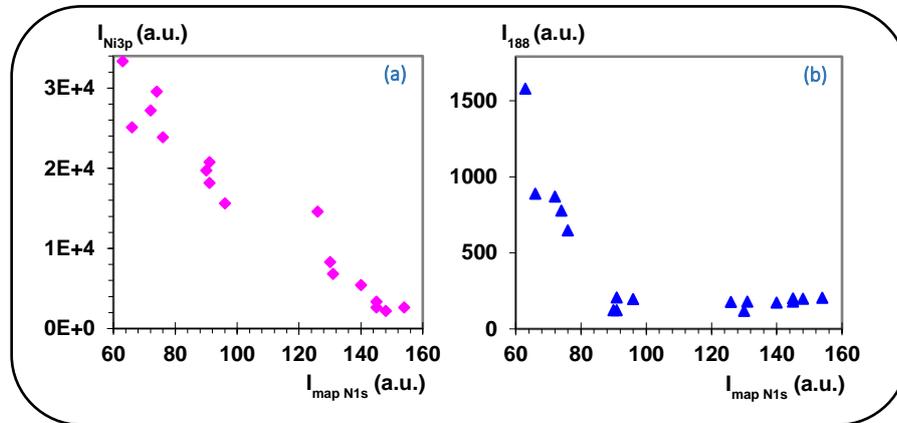


Figure A1.3: Variation de l'intensité du pic de nickel Ni3p (a) et du pic à 188 eV (b) en fonction de l'intensité N1s.

Nous montrons dans la figure A1.4 la dépendance de l'intensité non normalisée du pic à 188 eV en fonction de la température de croissance. Quand la borazine est associée au plasma azote, ce pic n'est pas détecté jusqu'à 770°C et son intensité augmente après. Dans le cas de borazine seule, ce pic est détecté quelque soit la température mais les variations d'intensités semblent aléatoires. Cette différence de comportement reflète probablement des mécanismes de croissance différents. Dans le cas de borazine + plasma azote, la dépendance croissante de ce pic à la température pourrait refléter un mécanisme de diffusion du bore dans le Ni pendant la croissance suivie d'une ségrégation vers l'interface durant le refroidissement.

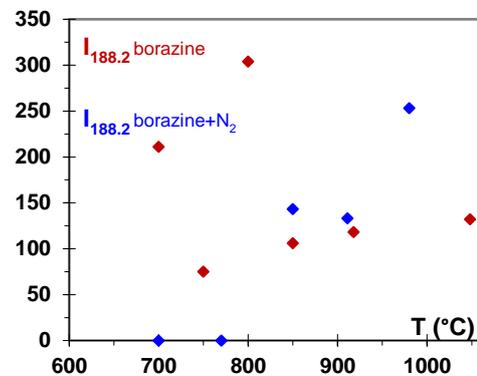


Figure A1.4: Dépendance du pic 188 eV à la température de croissance en utilisant différents précurseurs.

[1] Falk Muench et al., *Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickel-boron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts*, Journal of Power Sources, 222, 243, (2013).

- [2] Hui Li et al., *XPS studies on surface electronic characteristics of Ni–B and Ni–P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties*, Applied Surface Science, 152, 25, (1999).
- [3] Baojie Feng et al., *Experimental realization of two-dimensional boron sheets*, Nature Chemistry, 8, 563, (2016).
- [4] Piran R. Kidambi et al., *In Situ Observations during Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Boron Nitride on Polycrystalline Copper*, Chem. Mater., 26, 6380, (2014).



## Annexe 2: Estimation d'épaisseur de BN

Dans cette annexe, nous estimons l'épaisseur du BN à partir de la cartographie N1s (figure A2.1-a), des observations SEM (figure A2.1-b-c), de la valeur théorique du libre parcours moyen inélastique  $\lambda_{N,BN}$  et de l'équation d'atténuation des photoélectrons.

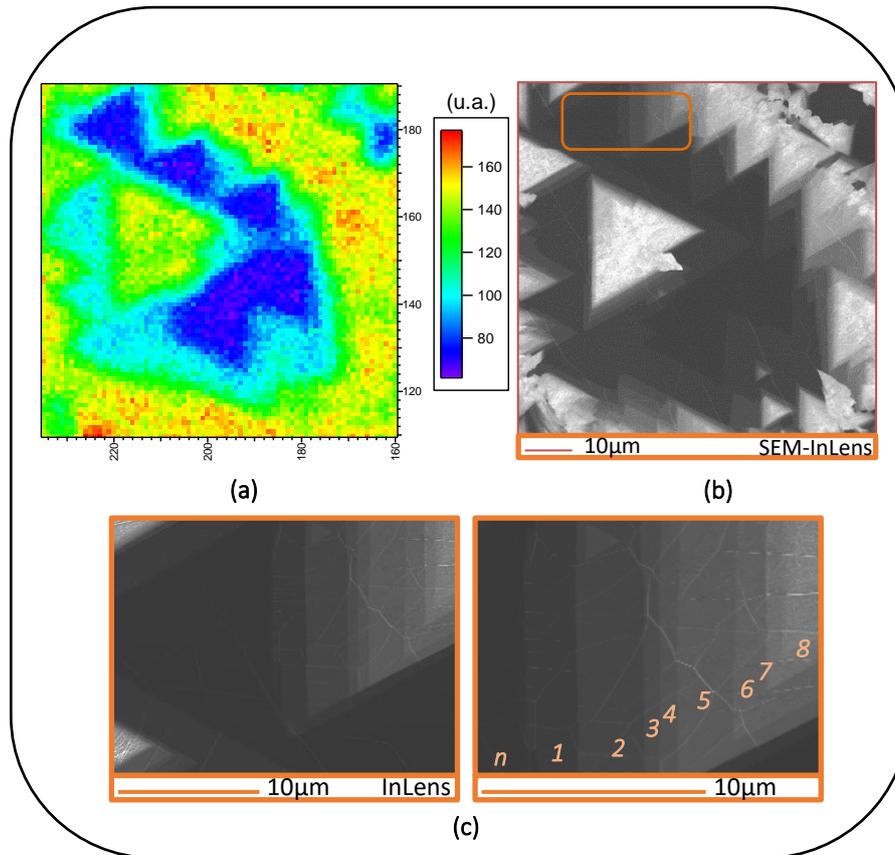


Figure A2.1: (a) Cartographie d'intensité du niveau de cœur N1s du BN synthétisé sur Ni (énergie photonique 700 eV, temps d'intégration 1000 ms) et image SEM correspondante (b). (c) Image SEM de l'encart orange en (b) avec un grossissement différent et un zoom indiquant la présence d'au moins n+8 couches de BN.

L'équation d'atténuation des photoélectrons est la suivante [1]:

$$I_{nd} = I_{\infty} \left[ 1 - e^{\left( -\frac{nd}{\lambda_{N,BN} \sin \theta} \right)} \right] \quad (A2-1)$$

où  $I_{nd}$  représente l'intensité mesurée pour une épaisseur de  $n$  couches de BN,  $I_{\infty}$  l'intensité d'un nombre infini de couches de BN,  $\lambda_{N,BN}$  le libre parcours moyen inélastique d'un électron émis par l'azote dans le BN,  $\theta$  l'angle d'émission ( $90^\circ$  pour les mesures réalisées sur la ligne Antares) et  $d$  la distance inter-planaire dans le h-BN ( $3.33 \text{ \AA}$ ).

Sur la [figure A2.1-a](#), nous remarquons que la zone bleu-violet correspond à une zone où le signal est le plus faible en SEM ([figure A2.1-b](#)) et en photoémission ( $63 \leq IN1s \leq 75$  u.a. [A2.1-a](#)). Nous déduisons une intensité minimale expérimentale  $(I_{min})_{exp}$  moyenne de 69 u.a.. L'intensité maximale expérimentale  $(I_{max})_{exp}$  étant de 176 u.a., nous trouvons un rapport d'intensité  $\left(\frac{I_{max}}{I_{min}}\right)_{exp}$  de 2.55.

Selon Shinotsuka et al. [2], la valeur de  $\lambda_{N,BN}$  calculée à une énergie photonique de 700 eV (celle utilisée à Antares) est égale à  $8.7 \text{ \AA}$ . Nous pouvons alors en déduire l'épaisseur de BN sur les différentes zones de la cartographie de la [figure A2.1-a](#). Si on suppose que l'épaisseur de BN dans la zone de plus faible intensité vaut au moins 2 ML, nous pouvons noter que le rapport d'intensité maximum ([tableau A2.1](#)) vaut alors 1.87 au plus, ce qui est incompatible avec le rapport d'intensité maximal  $\left(\frac{I_{max}}{I_{min}}\right)_{exp}$  de 2.55. Ce rapport expérimental

$ML_{max} \backslash ML_{min}$	1 ML	2 ML	3 ML
2 ML	1.68	-	-
3 ML	2.15	1.28	-
4 ML	2.46	1.47	1.15
5 ML	2.68	1.59	1.25
$\int$	$\int$	$\int$	$\int$
15 ML	3.13	1.86	1.46
16 ML	3.14	1.87	1.46
17 ML	3.14	1.87	1.46

**Tableau A2.1:** Rapport d'intensités théoriques  $I_{max}/I_{min}$  du pic N1s en fonction de l'épaisseur (1–3 ML pour la zone de plus faible intensité et 2–10 ML pour la zone de forte intensité) avec  $\lambda_{N,BN}=8.7 \text{ \AA}$ .

n'est cohérent avec l'équation d'atténuation des photoélectrons qu'en supposant une épaisseur de 1 ML pour la zone de faible intensité. Cependant, il est retrouvé pour 4-5 ML (carré rouge du [tableau A2.1](#)) et ceci contredit le contraste d'intensité observé sur l'image SEM ([figure A2.1-b](#)) indiquant la présence d'au moins 8 plans de BN. Cela suggère que la zone bleu-violet correspond à 1 plan de BN et que le libre parcours moyen  $\lambda_{N,BN}$  doit être légèrement inférieur à  $8.7 \text{ \AA}$  pour sonder encore moins en profondeur.

En supposant que la zone bleu-violet correspond à 1 plan de BN, l'équation **(A2-1)** exprimée en fonction de 1 plan et 1+8 plans de BN est alors:

$$I_1 = I_{\infty} \left[ 1 - e^{\left(-\frac{1d}{\lambda_{N,BN}}\right)} \right] \quad \text{(A2-2)}$$

$$I_{8+1} = I_{\infty} \left[ 1 - e^{\left(-\frac{(8+1)d}{\lambda_{N,BN}}\right)} \right] \quad (\text{A2-3})$$

En posant  $X = e^{\left(-\frac{d}{\lambda_{N,BN}}\right)} = e^{\left(-\frac{3.33}{\lambda_{N,BN}}\right)}$  et en calculant le rapport d'intensité entre  $I_{8+1}$  et  $I_1$  nous obtenons une équation de degré 9:

$$\left(\frac{I_{8+1}}{I_1} - 1\right) - \left(\frac{I_{8+1}}{I_1}\right)X^1 + X^{1+8} = 0$$

Pour une intensité  $I_9 = 176$  et  $I_1 = 69$  (*u. a.*), l'équation précédente s'exprime alors de la façon suivante:

$$\left(\frac{176}{69} - 1\right) - \left(\frac{176}{69}\right)X^1 + X^9 = 0$$

$$(1.55) - (2.55)X + X^9 = 0$$

Dans ce cas, la solution unique physique de cette équation est  $\lambda_{N,BN} = 6.8 \text{ \AA}$ .

En reprenant le même calcul cette fois ci en supposant que la zone de plus faible intensité correspond à 2 plans de BN ( $n=2$ ), nous trouvons une valeur  $\lambda_{N,BN} = 15.7 \text{ \AA}$  beaucoup plus écartée de la valeur trouvée dans la littérature ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'avoir un seul plan pour la zone de plus faible intensité.

Ainsi, nous avons montré que la zone de plus faible intensité correspond à un seul plan de BN et nous avons estimé le libre parcours moyen  $\lambda_{N,BN}$  à  $6.8 \text{ \AA}$  pour les mesures de photoémission réalisées au synchrotron Soleil.

[1] M. P. Seah, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (The Cromwell Press, Trowbridge)*, Chap. 13, Sec. 13.5, p. 369, (2003).

[2] Hiroshi Shinotsuka et al., *Calculations of electron inelastic mean free paths. XII. Data for 42 inorganic compounds over the 50 eV to 200 keV range with the full Penn algorithm*, Surf Interface Anal., 51, 427, (2019).



## Résumé:

L'exploitation des propriétés électriques du graphène dans des dispositifs reste un défi. Du fait de sa nature bidimensionnelle, ses propriétés sont fortement influencées par l'environnement (substrat ...). Récemment, de nombreuses études ont montré que le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est un substrat approprié pour préserver les propriétés électriques du graphène. Malgré les progrès dans les techniques de synthèse, les recherches actuelles sont toujours confrontées à un défi majeur: la croissance de BN à grande échelle avec un contrôle de l'épaisseur. Nous explorons dans ce manuscrit la croissance de h-BN par épitaxie par jets moléculaires, technique devant permettre un bon contrôle d'épaisseur des couches dans des conditions d'ultravide. En raison de sa faible différence de paramètre de maille avec le h-BN, du nickel poly- et monocristallin ont été utilisés comme substrats. Utilisant différentes combinaisons de précurseurs, borazine et borazine associée à un plasma azote, nous avons optimisé les conditions de croissance. Nous confirmons grâce à des mesures de photoémission qu'un fort couplage électronique existe à l'interface entre h-BN et Ni. Nous mettons en évidence l'effet catalytique du Ni permettant une croissance de h-BN d'épaisseur constante sur de larges dimensions. D'autre part, en associant la borazine à l'azote actif, nous montrons qu'un excès d'élément V permet de s'affranchir de l'effet catalytique du substrat de Ni et d'obtenir du BN-2D de très bonne qualité cristalline. De plus, nous soulignons la dépendance de la qualité du BN-2D à l'orientation cristalline du substrat.

## Abstract:

Exploiting the electrical properties of graphene in devices remains a challenge. Due to its two-dimensional nature, its properties are influenced by the environment (substrate...). Recently, many studies have shown that hexagonal boron nitride (h-BN) is a suitable substrate for preserving the electrical properties of graphene. Despite advances in synthesis techniques, current research is still facing a major challenge: the growth of h-BN on a large scale with the control of the monolayers. In this manuscript, we explore the growth of h-BN by molecular beam epitaxy, a technique expected to provide good layer thickness control under ultra-high vacuum conditions. Due to its slight lattice parameter difference with h-BN, poly- and monocrystalline nickel were used as substrates. Using different precursors set, borazine and borazine associated to activated nitrogen, we optimized the growth conditions. We confirm through photoemission measurements that a strong electronic coupling exists at the interface between h-BN and Ni. We highlight the catalytic effect of Ni allowing the growth of h-BN of constant thickness over large dimensions. On the other hand, by associating borazine to activated nitrogen, we demonstrate that an excess of element V makes it possible to overcome the catalytic effect of the Ni substrate and to obtain 2D-BN with very good crystalline quality. Furthermore, we emphasize the dependence of the 2D-BN quality on the crystal orientation of the substrate.