



GEMaC

Groupe d'Étude de la Matière Condensée

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PHOSPHORE NOIR : DU CRISTAL MASSIF AUX COUCHES ATOMIQUES

Présentée par Etienne CARRE

Thèse réalisée sous la direction de Julien Barjon et Annick Loiseau

Résumé :

Le phosphore noir est un semi-conducteur à petit gap (environ 0.3 eV) ayant récemment rejoint la famille des matériaux bidimensionnels. Sa bande interdite modulable du moyen infrarouge au visible selon l'épaisseur, sa forte anisotropie dans le plan atomique ainsi que la grande mobilité des porteurs de charges lui promettent un haut potentiel applicatif dans le domaine de l'optoélectronique. L'objectif de cette thèse a été d'étudier les propriétés optiques du cristal de phosphore noir ainsi que de ses feuillets atomiques. Après une description des différents développements instrumentaux réalisés au cours de cette thèse, les méthodes de fabrication des échantillons sont abordées. Deux points sont à maîtriser : l'élaboration de couches fines et leur protection des conditions

ambiantes pour éviter leur oxydation. Dans une première partie, plusieurs méthodes dites « Top-Down » (exfoliation mécanique et assistée à l'or, gravure ionique) sont comparées sur la base de la qualité, la taille, l'épaisseur des échantillons obtenus ainsi que de la facilité d'exécution du

mode opératoire. La seconde partie présente deux méthodes de protection des couches fines: la passivation à l'alumine (par ALD ou évaporation d'aluminium) et l'encapsulation dans des feuillets de hBN (hétérostructure hBN/BP/hBN). La forte anisotropie du phosphore noir fait que la détermination de l'orientation des axes cristallographiques est un point clé dans l'étude du matériau. Dans ce but, un mode opératoire a été proposé qui utilise la spectroscopie Raman polarisée. Celui-ci a été confronté puis validé par différents moyens expérimentaux (observations TEM, EBSD) et théoriques (modélisation de l'intensité Raman dans des couches fines). Les propriétés vibrationnelles ont également été étudiées en fonction du nombre de couches atomiques. Plusieurs effets ont été remarqués à haute ($> 100 \text{ cm}^{-1}$) et basse ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) fréquences et sont attribués à la réduction de dimensionnalité et à des phénomènes de résonance. Grâce aux conditions expérimentales d'excitation utilisées, un grand nombre de modes relatifs aux vibrations inter-plans sont mis en évidence pour la première fois et se sont révélés être des indicateurs précis de l'épaisseur des cristallites. La photoluminescence du cristal massif a été étudiée pour la première fois à température ambiante et cryogénique. Plusieurs composantes d'émission en bord de bande de nature excitonique ont été identifiées dont une raie fine due à l'exciton libre. L'analyse de leur comportement en fonction de la température ainsi qu'un calcul de l'énergie de liaison de l'exciton libre prenant en compte l'anisotropie du milieu ont permis d'établir une nouvelle valeur de référence du gap du phosphore noir à 0.287 eV à 2 K . L'étude en photoluminescence des cristaux exfoliés a révélé la disparition de la raie fine de luminescence au profit d'une bande large. Ce changement est attribué à la densité de défauts introduits par l'exfoliation mécanique ainsi qu'en atteste l'élargissement des bandes en spectroscopie Raman. La bande de photoluminescence a été suivie en fonction de l'épaisseur des couches exfoliées jusqu'à 8 couches atomiques. En dessous d'une épaisseur seuil évaluée à 25 nm , un décalage de la bande vers les hautes énergies est mis en évidence, dont le comportement est très bien décrit par un modèle de confinement quantique. Aucune différence significative n'est observée entre les échantillons passivés alumine et encapsulés dans du hBN ce qui indique que les effets de diélectriques ne sont pas prépondérants dans la gamme d'épaisseur étudiée.

/**/

pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0; } @font-face {font-family:Calibri; panose-1:2 15 5 2 2 2 4 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-520092929 1073786111 9 0 415 0; } /* Style Definitions */ p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin-top:0cm; margin-right:0cm; margin-bottom:10.0pt; margin-left:0cm; line-height:115%; mso-pagination:none; font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US; }. MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family:Calibri; mso-ascii-font-family:Calibri; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Calibri; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Calibri; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-US; mso-fareast-language:EN-US; }. MsoPapDefault {mso-style-type:export-only; margin-bottom:10.0pt; line-height:115%; mso-pagination:none; } @page WordSection1 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 0cm 51.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0; } div.WordSection1 {page:WordSection1; } @page WordSection2 {size:596.0pt 842.0pt; margin:49.0pt 51.0pt 14.0pt 52.0pt; mso-header-margin:37.45pt; mso-footer-margin:0cm; mso-paper-source:0; } div.WordSection2 {page:WordSection2; } --> /**/ /**/ <!-- /* Font Definitions */ @font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0; } @font-face {font-family:Times; panose-1:2 0 5 0 0 0 0 0 0 0; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:3 0 0 0 1 0; } @font-face {font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0; } @font-face {font-family:"Cambria Math"; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1107305727 0 0 415 0; } @font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0; } /* Style Definitions */ p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin;

mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0pt; font-family: Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-fareast-theme-font:minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language:EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin:70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /**/ /**/<!-- /* Font Definitions */@font-face {font-family:Arial; panose-1:2 11 6 4 2 2 2 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536859905 -1073711037 9 0 511 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-font-charset:78; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1791491579 18 0 131231 0;}@font-face {font-family:Cambria; panose-1:2 4 5 3 5 4 6 3 2 4; mso-font-charset:0; mso-generic-font-family:auto; mso-font-pitch:variable; mso-font-signature:-536870145 1073743103 0 0 415 0;} /* Style Definitions */p.MsoNormal, li.MsoNormal, div.MsoNormal {mso-style-unhide:no; mso-style-qformat:yes; mso-style-parent:""; margin:0cm; margin-bottom:.0001pt; mso-pagination:widow-orphan; font-size:11.0pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family: Cambria; mso-fareast-theme-font:minor-latin; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font: minor-bidi; mso-fareast-language:EN-US;}.MsoChpDefault {mso-style-type:export-only; mso-default-props:yes; font-size:11.0pt; mso-ansi-font-size:11.0pt; mso-bidi-font-size:11.0 pt; font-family:Cambria; mso-ascii-font-family:Cambria; mso-ascii-theme-font:minor-latin; mso-fareast-font-family:"ＭＳ 明朝"; mso-fareast-theme-font: minor-fareast; mso-hansi-font-family:Cambria; mso-hansi-theme-font:minor-latin; mso-bidi-font-family:"Times New Roman"; mso-bidi-theme-font:minor-bidi; mso-ansi-language: EN-GB; mso-fareast-language:JA;}@page WordSection1 {size:612.0pt 792.0pt; margin: 70.85pt 70.85pt 70.85pt 70.85pt; mso-header-margin:36.0pt; mso-footer-margin:36.0pt; mso-paper-source:0;}div.WordSection1 {page:WordSection1;}--> /**/