HAL
open science

Hétérostructures de van der Waals à base de Nitrure

Hugo Henck

To cite this version:

Hugo Henck. Hétérostructures de van der Waals à base de Nitrure. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS319 . tel-01622357

HAL Id: tel-01622357

https://theses.hal.science/tel-01622357v1

Submitted on 24 Oct 2017

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

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

université PARIS-SACLAY

NNT : 2017SACLS319

Thèse de doctorat

UNIVERSITÉ PARIS SUD

Comprendre le monde, construire l'avenir

Hétérostructures de van der Waals à base de Nitrure

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud
au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies

École doctorale n°564 Physique en Ile de France
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 21 septembre 2017, par

Hugo Henck

Composition du Jury :

Luca Perfetti Professeur, LSI	Président
Massimiliano Marangolo Professeur, INSP	Rapporteur
Dominique Vignaud Chargé de Recherche, IEMN	Rapporteur
Nedjma Bendiab Maitre de Conférence, Institut Néel	Examinatrice
Guillaume Cassabois Professeur, L2C	Examinateur
Abdelkarim Ouerghi Chargé de Recherche, C2N	Directeur de thèse

Table des matières

Remerciements **4**

Introduction générale **6**

Chapitre 1 Introduction aux Matériaux 2D : Propriétés structurelles et électroniques . **12**

1.1 Contexte 12

1.2 Propriétés structurelles et électroniques 20

1.2.1 Graphène : Propriétés électroniques et structurelles 20

1.2.2 Nitrure de bore (h-BN) 23

1.2.3 Disulfure de molybdène (MoS_2) 31

1.3 Hétérostructures de van der Waals 34

1.3.1 Empilement de matériaux 2D 34

1.3.2 Propriétés à l'interface des matériaux 2D 35

1.4 Techniques Expérimentales 37

1.4.1 Spectroscopie micro-Raman 38

1.4.2 Spectroscopie de Photoémission 40

Chapitre 2 Hétérostructures h-BN-Graphène **50**

2.1 Motivations 50

2.1 Préparation et caractérisation d'une hétérostructure graphène/h-BN 52

2.1.1 Graphène : un substrat de choix 52

2.1.2 Processus de déposition des cristaux de h-BN 53

2.1.3 Etude vibrationnelle par spectroscopie micro-Raman 57

2.1.4 Propriétés de l'interface h-BN-Graphène 59

2.1.5 Etude topographique 60

2.2 Etude structurelle du h-BN 63

2.2.1 Signature de défauts à l'échelle locale 63

2.2.2 Fautes d'empilements dans les multicouches de h-BN exfoliés 72

2.3 Propriétés Electronique de l'Hétérostructure h-BN/graphène 80

2.3.1 Propriétés électroniques à l'interface graphène/h-BN 80

2.3.2 Structure de bandes ARPES du h-BN 82

2.3.3 Dépendances angulaires de la structure de bande à énergies constantes 86

2.4 Hétérostructure h-BN graphène : Propriétés électroniques du graphène 88

2.4.1 Réalisation de dispositifs multi-contacts sur graphène encapsulé 89
2.4.2 Mesures magnéto-transport : 94
2.5 Conclusions 97
Chapitre 3 Jonctions MoS_2-GaN(0001) : Alignement de bandes et formation de dipôle d'interface 100
3.1 Motivations 100
3.2 Préparation de l'hétérostructure MoS_2-GaN 102
3.2.1 Croissance de GaN sur SiC 103
3.2.2 Croissance de MoS_2 sur Si/SiO_2 104
3.2.3 Transfert de MoS_2 sur GaN 106
3.3 Etude optique de l'hétérostructure MoS_2-GaN 108
3.3.1 Analyse vibrationnelle du MoS_2 de l'hétérostructure MoS_2-GaN 109
3.3.2 Etude des bandes interdites par photoluminescence et cathodo-luminescence 112
3.4 Etude de la structure électroniques de l'hétérostructure MoS_2-GaN par photoémission .. 115
3.4.1 Environnement chimique au sein d'une hétérostructure MoS_2-GaN 116
3.4.2 Structure électroniques à l'interface MoS_2-GaN 119
3.5 Conclusions 126
Conclusions et Perspectives 128
Liste de Publications 132
Bibliographie 134

Remerciements

Cette thése a été effectuée au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) – site Marcoussis et financé par le labex GANEX par le biais d'un financement de l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR).

Je remercie Monsieur Dominique Mailly, directeur de recherche au CNRS, et Monsieur Giancarlo Faini, directeur de recherche au CNRS, ancien directeur et directeur actuel du C2N pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire en tant que doctorant.

Je remercie également Monsieur Abdelkarim Ouerghi, Chargé de recherches CNRS, et Monsieur Julien Chaste, Chargé de Recherche au CNRS d'avoir accepté d'encadrer cette thèse et de m'avoir accompagné et conseillé au cours de ce travail.

Je remercie Monsieur Massimiliano Marangolo, Professeur de l'université Pierre et Marie Curie, et Monsieur Dominique Vignaud, Chargé de recherche CNRS, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie Monsieur Luca Perfetti, Professeur à l'Université Paris-Sud, pour avoir accepté de présider le jury de thèse ainsi que Madame Bendiab Nedjma, Maitre de conférence à l'université de Grenoble et Monsieur Cassabois Guillaume, Professeur de l'université de Montpellier, d'avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examinateurs.

J'aimerai aussi remercier Stéphane Guilet, Christophe Dupuis, Christian Ulysse ainsi que toutes les personnes de l'équipe de Recherche Phynano pour tous les conseils et discussions que nous avons eues.

Je souhaiterais également remercier particulièrement Monsieur Bernard Etienne, Directeur de Recherche émérite au CNRS d'avoir accepté d'entamer l'encadrement de ma thèse et surtout pour ses conseils et discussions qui m'ont permis d'élargir mes horizons sur un sujet de recherche très vaste.

J'aimerai enfin remercier tous les gens qui m'ont aidé et soutenu lors ces trois années intéressantes, parfois difficiles. Je remercie donc mes parents, mes frères, ma famille et mes amis pour tout le soutien qu'ils ont pu me donner, et particulièrement ma femme pour son aide quotidienne précieuse.

Hugo HENCK, Octobre 2017

Introduction générale

L'exfoliation du graphite en feuillets bidimensionnels (2D) de graphène en 2004 [1], [2] a mis au jour un matériau remarquable de par ses propriétés mécaniques, chimiques et électroniques. Ces dernières, incluant notament une excellente mobilité (plus de 10^5 cm^2/Vs à température ambiante) et une structure de bande linéaire portant des fermions de Dirac, offrent une renouvellement de la physique fondamentale de la matière condensée [3], [4], offrant de nombreuses perspectives d'applications [5]–[7]. Par exemple, la dispersion électronique en forme de cône de Dirac du graphène a permis de mettre en évidence un effet Hall quantique exotique à température ambiante [8], [9], ou bien encore une absorption optique constante sur une très large gamme d'énergie [10].

Cependant, l'absence de bande interdite dans la structure électronique du graphène limite ses applications en optoélectronique et en électronique, comme par exemple pour les transistors logiques nécessitant un rapport de courant électrique « on/off » élevé et un gain de tension supérieur à 1 [7], [11], [12]. Néanmoins, le graphène n'est que le représentant d'une famille plus large de matériaux lamellaires, pouvant être isolés en feuillets 2D [13]–[15]. Depuis l'impact généré par ces découvertes, la communauté scientifique a réussi à isoler et synthétiser divers matériaux à l'échelle d'un feuillet d'épaisseur atomique. L'étude de leurs propriétés est aujourd'hui un sujet de recherche porteur avec de nombreux résultats scientifiques dans plusieurs domaines de recherches. Parmi ces matériaux figurent les dichalcogénures à métaux de transition comme le disulfure de molybdène (MoS_2) ou le séléniure de tungstène (WSe_2), qui sont des semi-conducteurs avec une bande interdite dans le visible [16]–[18]. Par ailleurs, la bande interdite de ces matériaux présente la particularité de dépendre du nombre de couches (aussi bien sa valeur, que sa nature directe ou indirecte) [19], [20]. La variété des matériaux étudiés comprenant des isolants, des semi-conducteurs et des métaux, il est possible d'envisager de nouvelles opportunités expérimentales [21], [22]. Pour autant cette technologie est encore jeune et plusieurs aspects restent à explorer.

Les propriétés de ces nouveaux matériaux sont donc complémentaires de celles du graphène, et la conception de dispositifs hybrides, combinant leurs atouts constitue un axe prometteur de la physique appliquée [23]–[25]. D'un point de vue plus pratique, la fabrication de composants électroniques et optoélectroniques sous la formation d'hétérostructures empilant différents matériaux, dont le graphène, est un des axes de recherche actuellement

envisagé. Ces hétérostructures présentent en effet plusieurs intérêts en révélant par exemple, les propriétés de transport intrinsèque d'un matériau encapsulé [26], comme dans le cas du graphène encapsulé de nitrure de bore hexagonal (h-BN); ou encore de prévenir l'oxydation de matériaux instables en couche mince (tel que le phosphorène) [27]. De manière plus générale, l'association de matériaux 2D permet d'obtenir des contacts pour la fabrication d'hétérostructures pour des transistors et phototransistors à base de MoS_2 [28]–[30], ou d'autres semi-conducteurs 2D [31], [32]; ou encore permet la réalisation de jonctions P-N en fabriquant des hétérojonctions de semi-conducteurs [33]–[39]. Néanmoins, la création de tels dispositifs pose des questions fondamentales sur le comportement électronique à l'interface des matériaux bidimensionnels. En effet, l'intégration des matériaux 2D dans des dispositifs nécessite la compréhension des phénomènes à l'interface de ceux-ci. Jusqu'alors, les hétérostructures composées de matériaux volumiques présentent une interface dont l'épaisseur est négligeable au regard de l'hétérostructure elle-même. Les nouvelles hétérostructures faites de matériaux 2D présentent de nouveaux aspects dans le sens où l'épaisseur de l'interface est équivalente, voir supérieure, à l'épaisseur de monocouche des matériaux 2D. Il en résulte donc des problèmes fondamentaux quant à la nature et la définition même d'une interface dans cette configuration extrême. Des efforts ont été menés dans cette direction en tentant de comprendre les mécanismes de transfert de charge à l'interface entre le graphène et les semi-conducteurs 2D [30], [40]–[42], entre deux semi-conducteurs 2D [33], [43], ou encore dans le cadre de systèmes hybrides (2D/3D) [44]–[46].

Le caractère bidimensionnel de ces matériaux offre des perspectives très intéressantes par le biais, entre autre, d'un confinement électronique important améliorant les propriétés de conduction par la réduction des interactions avec les phonons ou électrons hors plan. D'un point de vue expérimental, la nature 2D des matériaux lamellaires est à la fois un avantage et un inconvénient. En effet, les porteurs de charges sont fortement exposés aux champs électrostatiques externes et, en configuration transistor, il est possible de moduler facilement leur dopage ou leurs densités de charges (donc leur niveau de Fermi). En revanche cette basse dimensionnalité rend ces matériaux très sensibles aux perturbations extérieures telles que des impuretés électriques ou magnétiques, ou bien la rugosité des interfaces en contact avec le dit matériaux [47], [48]. Ainsi, parmi les matériaux 2D offrant un fort potentiel d'intégration avec le graphène, le h-BN apparaît comme un matériau idéal pour palier à ces problèmes. Utilisé comme substrat, il permet de diminuer fortement la rugosité subite par les couches actives grâce à sa structure sp^2 [49], [50]. En l'utilisant comme couche protectrice, il est

possible d'éviter toutes pollutions extérieures [51] et même de profiter de ses propriétés diélectriques pour des mesures électriques sous grille [52]. Il possède également des propriétés optiques très intéressantes dues au comportement hyperbolique de ses paramètres diélectriques [53]–[55]. De plus, les interactions et diffusion électrons-phonons ou électron-électron hors plan sont fortement réduites par la nature même du h-BN, avec une structure de bande phononique et électronique particulière, propre aux matériaux 2D. Enfin, comme pour un substrat de SiC, la faible différence des paramètres de mailles entre les réseaux cristallins du h-BN et du graphène réduit fortement le désordre apparent entre les matériaux, contrairement à un diélectrique classique et diminue ainsi les diffusions qui pourraient en découler. Les outils hérités de la science des surfaces et de la micro et nano-fabrication permettent d'étudier ces matériaux de façon poussée [56], [57]. La mesure de photoémission résolue en angle (ARPES), jusqu'alors confinée à l'étude surfacique des structures de bandes électroniques de matériaux volumique, devient un outil puissant permettant de comprendre le matériau 2D dans son ensemble. D'autre part, les techniques de lithographies permettent aujourd'hui de créer des dispositifs à l'échelle sub-micrométrique et donc de profiter des dimensions réduites de tels systèmes. Malgré une décennie d'avancée technique sur la synthèse et la croissance de tels matériaux, des difficultés subsistent. Ainsi, les dimensions et la qualité des cristaux synthétisés posent souvent problème et des efforts restent encore à accomplir dans cette voie [13].

Pour résumer, l'étude des matériaux 2D propose un vaste champ d'applications profitant de leur particularité dimensionnelle et de leur capacité à s'empiler et former des hétérostructures diverses. Cette nature 2D les rend également sensibles à des facteurs extérieurs ce qui nécessite des précautions supplémentaires. Le h-BN est un matériau d'étude très intéressant à bien des égards. Il représente actuellement le matériau de choix pour l'encapsulation du graphène et des hétérostructures de van der Waals (vdW) grâce à sa structure en nid d'abeille avec une maille cristalline très proche de celle du graphène.

Ce manuscrit de thèse s'inscrit, en tout premier lieu, dans l'étude des hétérostructures à base de nitrure et dans la compréhension de la physique à l'interface des matériaux bidimensionnels. Cependant, au cours de ces 3 années de thèses, d'autres matériaux 2D ont également été étudiés donnant lieu à des publications scientifiques listées ci-après.

Organisation du manuscrit

Le premier chapitre décrit le contexte et les notions théoriques concernant les matériaux bidimensionnels ainsi que leurs propriétés électroniques et structurales. Les structures cristallines et électroniques du graphène, du nitrure de bore hexagonal et du disulfure de molybdène sont présentées. Une liste non-exhaustive des méthodes de synthèses est faite pour chacun des matériaux mentionnés. Les structures formées en empilant ces matériaux 2D sont présentées et les potentielles applications fournies par ces nanostructures hybrides sont décrites. Un glossaire technique des principaux outils expérimentaux utilisés dans cette thèse est présenté. Au cours de cette thèse, différentes techniques ont été utilisées et seront introduites tout au long du manuscrit. Dans ce chapitre, les principes de fonctionnement des spectroscopies micro-Raman et de photoémission sont décrits. Les avantages et les inconvénients de ces techniques dans le cadre des matériaux bidimensionnels sont aussi brièvement abordés.

Le deuxième chapitre décrit les résultats expérimentaux obtenus sur une hétérostructure formés à base de graphène et de nitrure de bore hexagonal. Ce chapitre est divisé en quatre parties. La première partie décrit la procédure permettant d'obtenir des cristaux de h-BN sur graphène/SiC(0001) et présente les résultats de caractérisations de l'hétérostructure ainsi obtenue. Les deuxième et troisième parties concernent des mesures de photoémission sensibles aux états électroniques dans le nitrure de bore hexagonal. Une description des défauts à l'échelle locale et des fautes d'empilements a été réalisée à l'aide de spectroscopie des niveaux de cœur et d'absorption de rayons X, permettant une meilleure compréhension des propriétés structurelles du h-BN. La dernière partie concerne les propriétés électroniques du graphène intégrées dans une telle hétérostructure. Des mesures électroniques sous champs magnétiques ont été réalisées permettant d'observer l'effet de l'encapsulation du graphène par le h-BN sur les valeurs de mobilité et de densité électronique du graphène.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus sur une jonction de MoS_2 sur nitrure de gallium (GaN). Dans une première partie, les processus de fabrication de cette hétérojonction 2D/3D composée de monocouches de MoS_2 dopées n déposées sur 250 nm de GaN(0001) dopé p sont décrits. La seconde partie se concentre sur les propriétés structurelles et chimiques de l'hétérostructure en mesurant par spectroscopie de photoémission, l'environnement chimique de l'hétérostructure puis, par spectroscopie Raman, les contraintes au sein de l'hétérostructure. La dernière partie est consacrée aux interactions électroniques à

l'interface de cette hétérostructure en sondant par photoémission résolue en angle, l'évolution de la structure de bande électronique lors de la formation de l'hétérojonction.

Chapitre 1

Introduction aux Matériaux 2D : Propriétés structurelles et électroniques

Dans ce chapitre, un bref état de l'art des connaissances sur les matériaux lamellaires est introduit en se focalisant sur les hétérostructures formées par l'assemblage de mono-feuillets. Les techniques de synthèse récemment développées sont également présentées. Les propriétés structurelles et électroniques basiques du graphène, du nitrure de bore hexagonal et du disulfure de molybdène sont ensuite abordées afin d'introduire les problématiques soulevées par les hétérostructures composées de ce type de matériaux bidimensionnels. Dans la dernière section, les principes de fonctionnement des spectroscopies Raman et de photoémission sont présentés.

1.1 Contexte

L'isolation et la manipulation de couches monoatomiques de graphite, appelées graphène, ont permis l'étude de nouvelles propriétés physiques causées par le confinement électronique de matériaux de basses dimensions [5]. Ces effets physiques présentent un grand intérêt tant dans le domaine de la recherche fondamentale [58]–[60] que pour le développement de nouvelles applications basées sur les nanotechnologies. Parmi les propriétés les plus remarquables du graphène, la dispersion particulière en cône de Dirac des électrons a permis de mettre en évidence un effet Hall quantique exotique à température ambiante [9], [61] ou bien l'absorption constante sur une large gamme de longueur d'onde [10].

Au-delà des efforts fournis pour diffuser les vertus du graphène, la méthode de synthèse de celui-ci a également permis d'isoler plusieurs autres matériaux lamellaires sous forme bidimensionnelle (2D), jusqu'alors étudiés dans leur forme volumique [5], [13]. Parmi ces matériaux, on retrouve des couches monoatomiques telles que le nitrure de bore hexagonal (h-BN)[62], mais également des couches dont le feuillet irréductible est composé de plusieurs

plans atomiques. On peut en effet isoler des feuillets composés de 2, 3 ou 4 plans atomiques ayant des propriétés différentes les uns des autres, variant du semi-métal à l'isolant en passant par les semi-conducteurs et supraconducteurs (Figure 1.1).

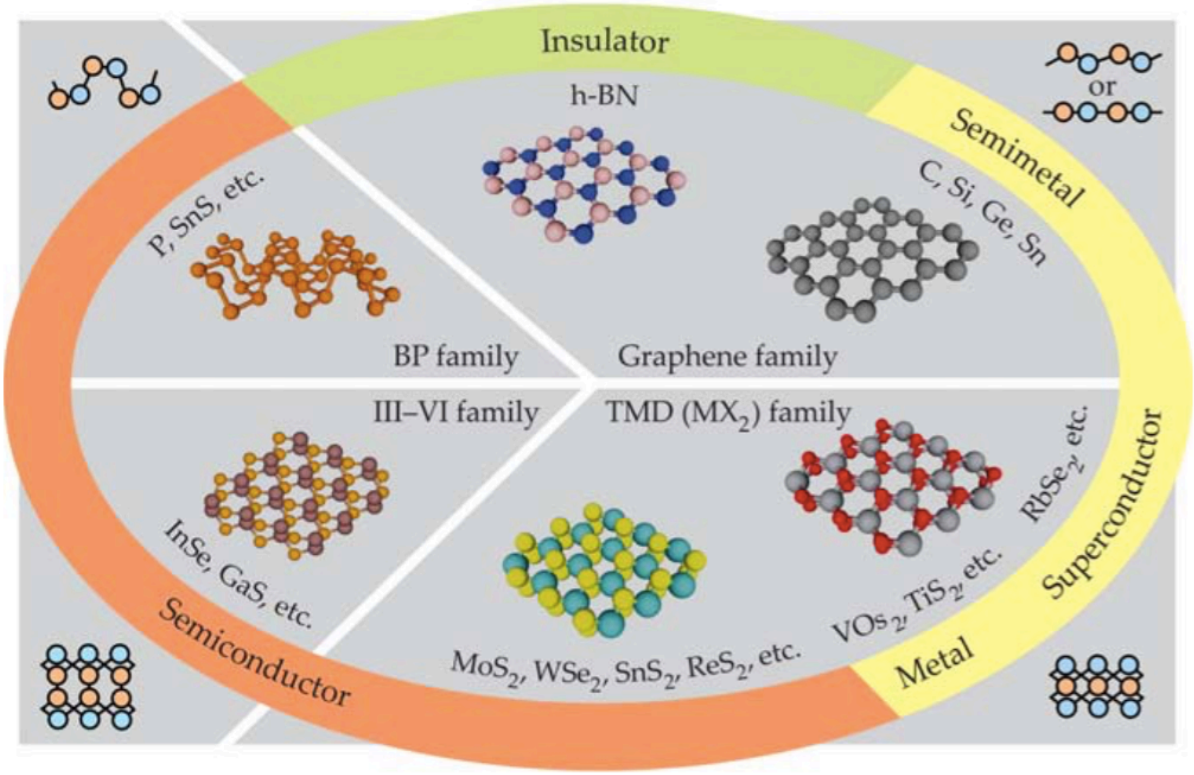

Figure 1.1: *Figure regroupant les matériaux bidimensionnels ayant été isolés à l'échelle d'un mono-feuillet. Cette famille de matériaux comprend le graphène et ses analogues d'une épaisseur atomique tel que le h-BN ; la famille du phosphore noir (BP) organisée sur 2 épaisseurs atomiques ; les semi-conducteurs de la famille des III-V ; et les TMDs. Les vues en coupes latérales de chaque famille sont représentées aux quatre coins de l'image. Image tirée de réf* [21].

Un des aspects de ces matériaux 2D qui suscite une attention particulière est leur sensibilité aux perturbations extérieures via des interactions hors plan. D'un point de vue expérimental, le confinement d'électrons dans une épaisseur de quelques plans atomiques permet d'avoir un plus grand contrôle sur leur comportement mais les rends également sensibles à certains facteurs extérieurs. Ceci représente à la fois l'un des avantages majeurs de l'utilisation des matériaux 2D mais également son inconvénient principal lorsqu'il s'agit de les intégrer dans des dispositifs.

Par ailleurs, le couplage des propriétés des matériaux bidimensionnels par leur empilement permet d'envisager la fabrication de composants électroniques et optoélectroniques basés sur des hétérostructures de matériaux 2D [23], [34], [39]. L'amélioration des propriétés par l'encapsulation ou le contrôle des propriétés d'un dispositif en choisissant parmi la vaste quantité de matériaux à disposition, sont des thèmes de recherches très actifs permettant d'envisager une grande diversité de dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Pour illustration d'un autre point fondamentalement important, la faible répartition spatiale des orbitales électroniques hors du plan, $2p_z$ dans le cas du graphène, permet de rapprocher les plans de graphène à une distance où les forces de van der Waals sont dominantes par rapport aux liaisons covalentes. C'est une différence essentielle qui existe entre les matériaux 2D et les hétérostructures semi-conductrices III-V existantes (possédant également des couches d'épaisseurs nanométriques). Cette particularité, qui définit par essence le confinement des électrons dans des plans, va ressortir dans la nature électronique de l'interface où il est possible d'observer des chutes de potentiels abruptes sur des échelles réduites correspondants aux interactions de van der Waals. C'est la définition de la barrière de van der Waals à la base de nouveaux types de dispositifs comme des diodes à base de matériaux 2D [23] ou de l'étude de transfert de charge d'un nouveau genre.

Au-delà d'envisager de simples combinaisons de matériaux, il est facile d'entrevoir la forte efficacité du couplage qui va exister entre différents matériaux 2D empilés les uns sur les autres quand la distance entre les plans est de l'ordre de celles des orbitales électroniques. En effet, malgré la limite imposée par les interactions de van der Waals, il est toujours possible selon les matériaux, d'hybrider fortement les matériaux 2D entre eux sans former de liaisons covalentes [8], [63], [64]. Ces résultats ouvrent des perspectives expérimentales grandissantes sur les nouveaux états de la matière et vont encore intéresser la communauté pendant longtemps.

L'intégration d'un système électronique dans des composants où l'étude de nouveaux matériaux passe par la compréhension du comportement des électrons au sein de ce système. La structure de bande électronique est un outil indispensable pour prévoir et comprendre les mécanismes associés aux électrons dans un système. En connaissant cette structure de bande, il est possible de connaître des informations telles que l'énergie totale de la bande interdite d'un semi-conducteur ou d'un isolant, le dopage électronique d'un matériau mais également l'effet d'une perturbation ou d'une contrainte sur le matériau (champs magnétique,

pression…) Cette modélisation peut être effectuée avec différentes approches et décrit principalement les énergies accessibles par les électrons au sein du matériau.

Pour obtenir expérimentalement une mesure directe de la structure de bande d'un système, il est nécessaire de mesurer l'énergie et le vecteur d'onde des électrons au sein du système. Une méthode directe de mesure consiste à extraire les électrons des matériaux afin de mesurer ces paramètres. Pour cela, on peut utiliser une source de rayon X, orientée en direction du système, et détecter les électrons expulsés par l'effet photoélectrique. Cette méthode est appelée la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES), et elle permet alors de mesurer l'énergie cinétique des électrons sortant du matériau afin de remonter à l'énergie de l'électron dans le système. En utilisant des détecteurs sensibles à la répartition angulaire des électrons, on peut également connaître le vecteur d'onde des électrons mesurés. L'inconvénient majeur de cette technique est dû au libre parcours moyen des électrons, empêchant la mesure des électrons du volume. En effet, les électrons dans le volume du matériau vont entrer en interaction avec les rayons X mais vont être diffusés et n'auront pas assez d'énergie pour être extraits du système. Seuls les électrons en surface auront assez d'énergie pour s'extraire du matériau et c'est la raison pour laquelle cette technique reste une méthode de mesure de structure de bandes surfacique. Le libre parcours moyen des électrons dépend de l'énergie cinétique de celui-ci et peut atteindre quelques nanomètres dans la gamme d'énergies typiques utilisées en ARPES. Par ailleurs, l'utilisation de cette technique pour les matériaux bidimensionnels devient très utile puisqu'elle permet de sonder l'intégralité du système. En effet, les électrons des matériaux 2D sont confinés dans des couches dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques Angströms. Ainsi, suivant l'énergie du rayonnement X, plusieurs plans peuvent être sondé dans le cas des multi-feuillets.

Synthèse des matériaux 2D

La synthèse des matériaux 2D reste un défi technique et scientifique avec pour objectif d'obtenir des cristaux de hautes qualités, de larges dimensions latérales et d'épaisseurs contrôlables. L'exfoliation du graphène a permis par la suite d'isoler à l'échelle du mono-feuillet plusieurs matériaux auparavant connus sous leur forme volumique, tels que le h-BN ou les TMDs. Le principe de l'exfoliation à l'aide d'un scotch réside dans la probabilité de séparer les couches d'un cristal volumique afin que toutes les couches reste sur le scotch sauf

une, qui sera transférée sur le substrat désiré. La taille des cristaux monocouche ainsi obtenue dépend de la qualité des cristaux et du type de matériaux (graphène, h-BN, TMDs…) Le taux de réussite de ce type de transfert est faible et l'épaisseur ne peut pas être contrôlée. Des techniques d'exfoliation plus élaborées ont permis d'augmenter le taux de réussite et les tailles de cristaux tel que le PDMS permettant d'obtenir des hétérostructures efficacement avec un taux de réussite proche de 100% [65]. Cette technique utilise une association de films de carbonate de polypropylene (PPC) et de polydiméthylsiloxane (PDMS) chauffés et refroidis à différentes températures afin de prendre des cristaux 2D puis de les déposer sur un autre substrat (Figure 1.2).

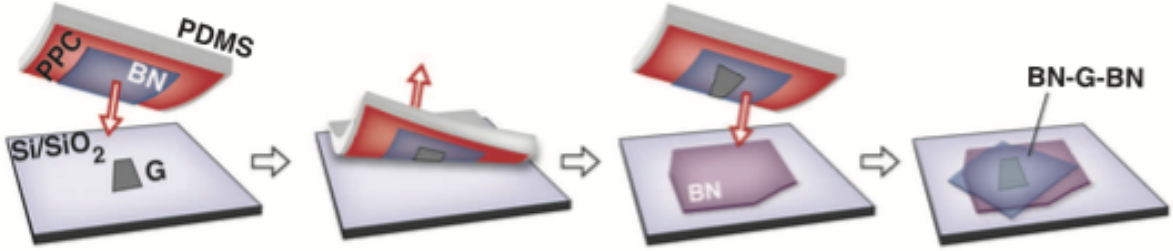

Figure 1.2: *Représentation schématique des étapes d'une technique d'exfoliation utilisant une association de films de carbonate de polypropylene (PPC) et de polydiméthylsiloxane (PDMS) tiré de réf* [65].

Cependant, même en utilisant cette technique, la taille des cristaux obtenue est toujours relativement petite (□ 20 µm). Une méthode plus récente a permis d'exfolier sélectivement des cristaux mono-feuillet de TMD d'environ 500 µm de long [66] dont le principe est d'évaporer thermiquement de l'or sur un cristal volumique de TMD, créant des liaisons entre l'or et la couche supérieure du TMD choisi. Ces liaisons étant plus fortes que les interactions de vdW inter-feuillet, l'exfoliation permettra de récupérer uniquement la couche supérieure en conservant ses dimensions initiales. Ce principe est similaire à une étude de 2013 sur l'exfoliation du graphène epitaxié par l'utilisation d'un dépôt de Ni [67].

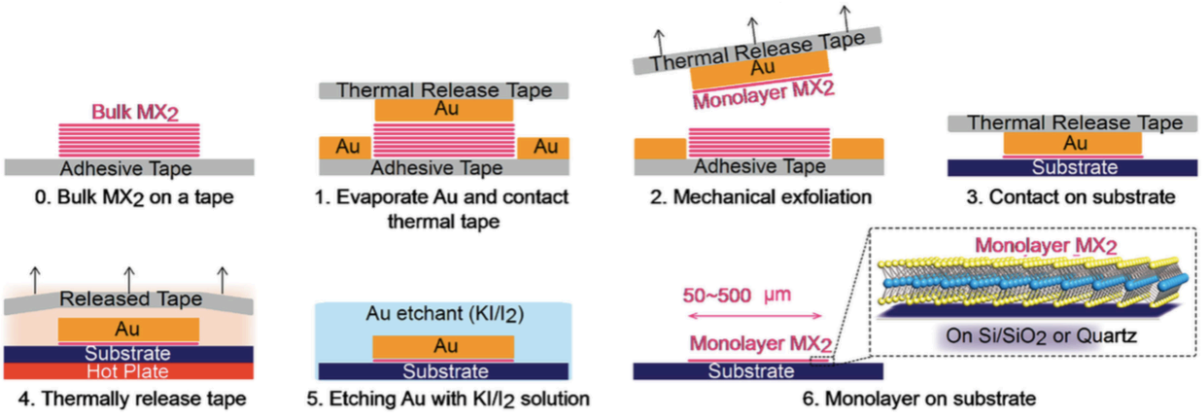

***Figure 1.3**: Représentation schématique des étapes d'une technique d'exfoliation de dichalcogénures à métaux de transition à partir de leur forme volumique (étape 0) en évaporant de l'or (étape 1). L'exfoliation mécanique en utilisant un scotch (étape 2) va ensuite permettre d'exfolier uniquement la première couche qui sera déposée sur le substrat souhaité avec la couche d'or (étape 3). En utilisant ensuite successivement un traitement thermique pour enlever le scotch (étape 4) puis une solution (KI+I2) permettant de graver l'or sélectivement (étape 5), il est possible d'obtenir des monocouches de dimensions bien supérieures à une exfoliation standard (étape 6). Image tirée de réf* [66].

Des méthodes de croissance directes ont été rapidement élaborées afin d'obtenir des cristaux de larges dimensions dans un procédé reproductible. Parmi ces méthodes, on peut citer la synthèse colloïdale , la graphitisation [68]–[70], la croissance par jets moléculaires [71]–[74], la déposition chimique en phase vapeur (CVD) standard [24], [75]–[80] ou assistée par plasma [81]. Ces méthodes, inspirées par des années de recherches sur les couches minces, permettent aujourd'hui de synthétiser des cristaux monocouches de matériaux 2D dont les dimensions et taux de succès varient selon les méthodes et les matériaux. Dans cette partie, seules la CVD et la graphitisation à partir de substrat de SiC seront décrites.

La décomposition d'un cristal de silicium de carbure (SiC) est un sujet d'étude depuis plus de 40 ans avec des mesures de difractions LEED (Low energy electron diffraction) datant de 1975 montrant une structure graphitique à la surface d'un substrat de SiC [82]. Etudiée de façon plus poussée depuis les années 2000 [58], [83]–[87], cette méthode a permis d'obtenir les plus grandes surfaces de graphène monocouche et monocristallin en utilisant la face Si (Figure 1.). Elle consiste à chauffer un substrat de SiC au-dessus de la température de sublimation du Si (> 1300°C) permettant aux atomes de carbones de se réarranger pour

former des couches de graphitiques. L'optimisation de la vitesse de sublimation, de la pression ainsi que les profils de température permettent de contrôler le nombre de couches afin d'obtenir une unique couche de graphène [69].

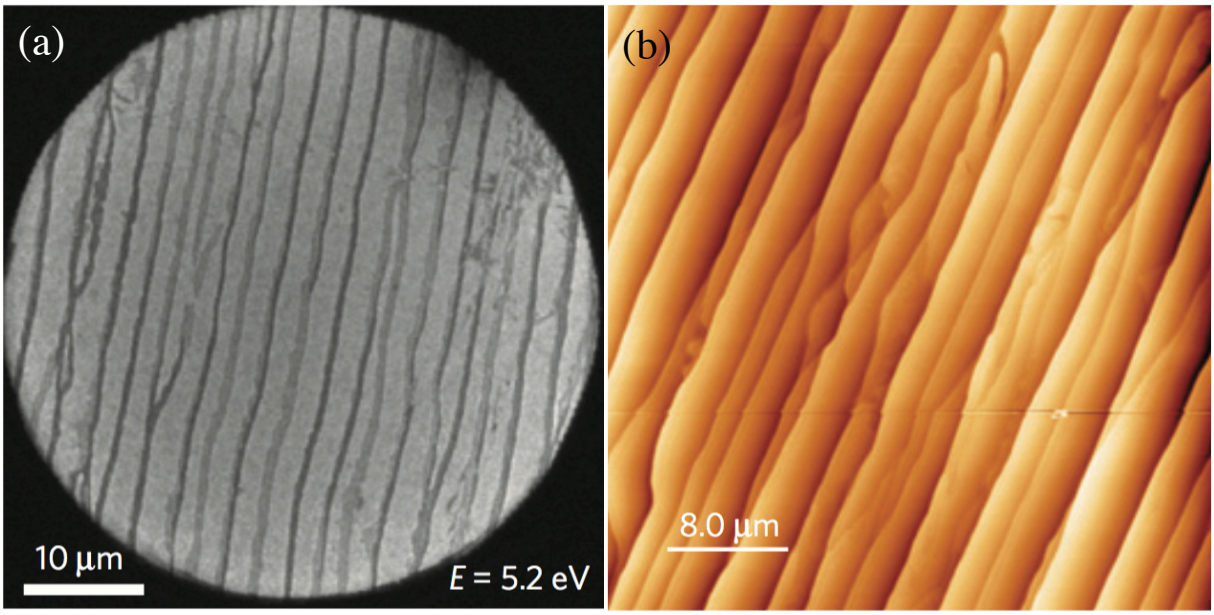

Figure 1.4 : *(a) Image LEEM de graphène obtenu par graphitisation d'un substrat de SiC(0001) sous flux d'argon à 1650°C, les régions les plus sombres correspondent à du graphène bicouche et tri-couche. (b) Image topographique par microscope à force atomique. Images tirées de* [69].

La déposition CVD consiste à faire réagir à la surface d'un substrat des précurseurs en phase gazeuse (Figure 1.5(a)). Pour cela, des sources de ces précurseurs sont placées dans un four et chauffées à leur température d'évaporations respectives. Un gaz inerte permet de transporter les précurseurs gazeux vers le substrat afin qu'ils réagissent afin de former le cristal souhaité. Plusieurs paramètres peuvent être ajustés afin d'obtenir des cristaux de bonne qualité tels que les profils de température des différentes zones du four, les quantités et ratio de précurseurs, les distances relatives entre les creusets et le substrat et le débit du gaz porteur (Figure 1.5(b)).

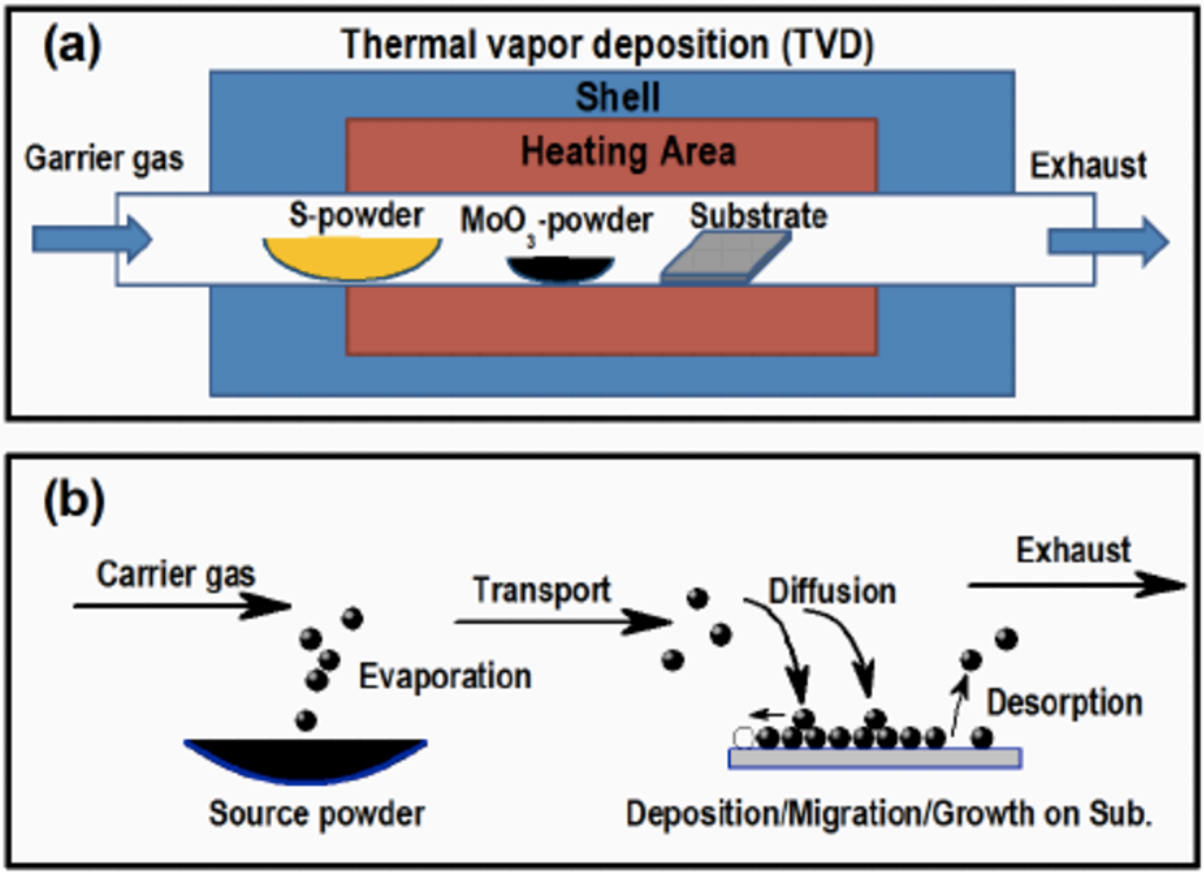

Figure 1.5 : *Représentation schématique du processus de croissance de MoS_2 par déposition en vapeur chimique tirée de réf* [75].

Bien que cette méthode permette d'obtenir de façon relativement facile des matériaux 2D (graphène, TMDs…) de grandes dimensions, elle ne permet pas d'avoir un contrôle très précis sur le nombre de couches. Récemment, une équipe a réussi la croissance de films de plusieurs centimètres de long, de MoS_2 et WS_2 mono-feuillets par CVD utilisant des précurseurs organométalliques [88]. Ces semi-conducteurs 2D ainsi obtenus présentent des mobilités électroniques proches de celle de cristaux exfoliés ouvrant la voie à la fabrication industrielle.

Ces derniers années, plusieurs équipes ont essayé de faire la croissance de h-BN par déposition par vapeur chimique (CVD) afin de contrôler le nombre de couches ainsi que les dimensions latérales des échantillons [80], [89]–[93]. A cause de la réactivité chimique du h-BN, il est difficile de faire croitre plus d'une couche de h-BN uniformément [94]. Des études ont montré que la première couche de h-BN peut être obtenue en décomposant de la borazine ($B_3N_3H_6$) sur des surfaces métalliques mais ne permet la croissance de couches

supplémentaires que sous la forme d'ilots de très petite dimensions (< 1 micron) sur le modèle de Stranski-Krastanov [94].

Certains dispositifs créés à partir de couches obtenues par CVD peuvent nécessiter un transfert à partir du substrat de croissance vers un substrat fonctionnel (équipé d'une grille diélectrique, conducteur…) Plusieurs moyens peuvent permettre un transfert propre. La technique utilisée initialement pour le graphène CVD permet de dissocier la couche 2D du substrat ayant permis la croissance par gravure humide du substrat. Une fois dissociée, la fine couche peut alors être transférée sur n'importe quel autre substrat. Dans le cas du graphène, la croissance se fait généralement sur du cuivre ; il est ensuite transféré sur un substrat fonctionnel, typiquement du silicium possédant une couche de SiO_2, afin de faire des mesures de type transistor avec grille électrostatique.

1.2 Propriétés structurelles et électroniques

Les matériaux lamellaires possèdent une structure unique composée de feuillets d'épaisseur fixe permettant de définir leurs propriétés en fonction de leur nombre de couches. Depuis quelques années, il est possible d'isoler un feuillet unique dont les propriétés sont drastiquement différentes comparées à leur forme multi-feuillets, dû au confinement spatial des électrons dans le plan d'atomes. Par exemple, la bande interdite de certains matériaux passe d'un alignement direct à un alignement indirect en augmentant ou diminuant le nombre de couches. La température critique de certains supraconducteurs 2D peut également évoluer en fonction du nombre de couches. Les propriétés structurelles et électroniques des matériaux utilisés dans ce manuscrit dans leur forme multicouche et monocouche sont présentées dans cette partie.

1.2.1 Graphène : Propriétés électroniques et structurelles

Le graphène, composé d'atomes de carbone répartis dans une structure en forme de nid d'abeilles, possède 2 atomes par maille unitaire de la structure hexagonale Figure 1. Contrairement au diamant, les liaisons covalentes entre les atomes sont hybridées sp^2 et orientées dans le même plan [95]. Les liaisons $2p_z$ restantes sont alors perpendiculaires au plan et sont à demi remplies avec les électrons restants. La faible répartition spatiale des

orbitales $2p_z$ hors du plan permet de rapprocher les plans de graphène à une distance où les forces de van der Waals sont dominantes par rapport aux liaisons covalentes. Ainsi, les forces qui rendent possible l'empilement des couches de graphène formant le graphite permettent l'exfoliation de celles-ci.

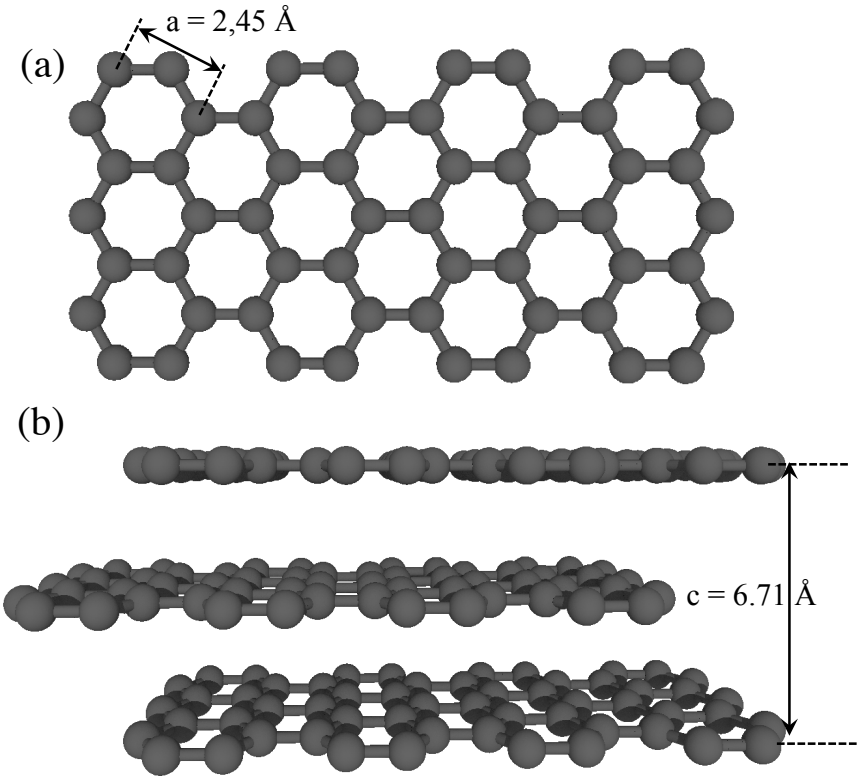

Figure 1.6 : *Représentation schématique de la structure cristalline graphène vue latérale (a) et vue du dessus (b).*

L'hybridation sp^2 va mixer les orbitales atomiques dans une nouvelle base avec 3 orbitales hybrides sp^2 et une orbitale $2p_z$ orthogonale aux trois premières. Les orbitales sp^2 vont former trois bandes σ liantes et trois anti-liantes σ* tandis que les orbitales $2p_z$ vont donner une bande π liantes et une bande π* anti-liantes. Dans le modèle de liaisons fortes, la symétrie des énergies sur chaque sous réseau de la structure hexagonale va induire une égalité des versions liantes et anti-liantes de la bande π au point K de la zone de Brillouin. A l'inverse, c'est l'absence de symétrie qui va être responsable du caractère isolant du nitrure de bore hexagonal avec une bande interdite qui dépend de la différence des énergies sur chaque sous réseau.

5	6	7
B	**C**	**N**
$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

Figure 1.7 *: Les atomes de bore, carbone et d'azote se succèdent dans la table périodique ce qui fait du graphène et du h- BN des matériaux isoélectriques avec 12 électrons par maille unitaire.*

La structure en nid d'abeille du graphène, le confinement du gaz électronique ainsi que la symétrie de sous réseau imposent au graphène une structure électronique particulière qui, à certaines échelles d'énergie, est dominée par l'équation de Dirac aux points K et K' de la zone de Brillouin du graphène. La forme de la relation de dispersion aux points K et K', à faible densité de charge est linéaire et la structure de bande est donc conique Figure 1.8.

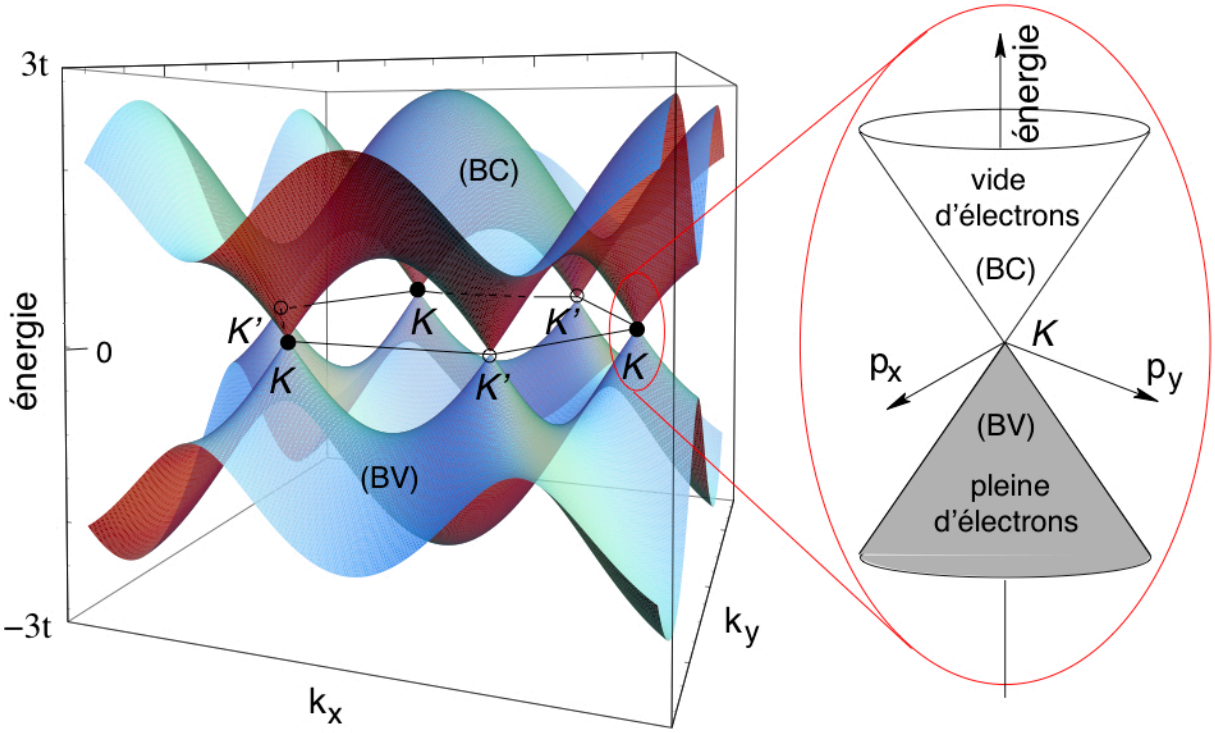

Figure 1.8 : *Relation de dispersion de la bande π et π* d'une monocouche de graphène. Le zoom au point K de la zone de Brillouin hexagonale montre une dispersion conique. Calculs tirés de réf* [96].

1.2.2 Nitrure de bore (h-BN)

Le nitrure de bore dans sa forme massive est connu depuis plus de 170 ans [97] et a été étudié théoriquement et expérimentalement dans ses différentes phases cristallines : nitrure de bore hexagonale (h-BN), cubique (c-BN) et wurtzite (w-BN). Il est déjà utilisé dans plusieurs domaines tels que les cosmétiques (inerte et non-toxique) et pour des applications technologiques utilisant ses propriétés lubrifiantes (moteurs, turbines...).

Structure cristalline du h-BN

Le h-BN est iso-structural au graphène avec 2 atomes par maille unitaire de la structure hexagonale et des liaisons covalentes hybridés sp^2. La différence majeure réside dans le type d'atomes composant la maille unitaire, un atome de bore et un atome d'azote, qui brise la symétrie de sous réseau et le rend isolant.

C'est un matériau dit lamellaire, les plans interagissent entre eux par des forces électriques de faibles intensités comparées à celles de liaisons covalentes. Chaque plan est constitué d'atomes de bore et d'azote répartis dans une structure en nid d'abeille avec des liaisons covalentes hybridées sp^2 de façon équivalente à la structure du graphène qui lui est seulement composé de d'atomes de carbone. La maille unitaire est la maille hexagonale composée de deux atomes de carbone pour le graphène et un atome d'azote et un atome de bore pour le h-BN. Les paramètres de mailles de ces deux matériaux sont quasi identiques avec un écart de seulement 1,8% et les deux matériaux sont isoélectriques avec un total de 12 électrons par maille unitaire.

A cause des propriétés lamellaires du h-BN, ses propriétés dans le plan et hors du plan sont souvent très différentes. La couche élémentaire est constituée d'atomes de bore et d'azote organisés en nid d'abeilles. Le rapport entre les énergies de liaisons covalentes sp^2 dans le plan liant les atomes entre eux et les interactions de van der Waals qui couple les plans entre eux est si grand qu'il devient relativement facile de les exfolier mécaniquement et d'obtenir une couche unique.

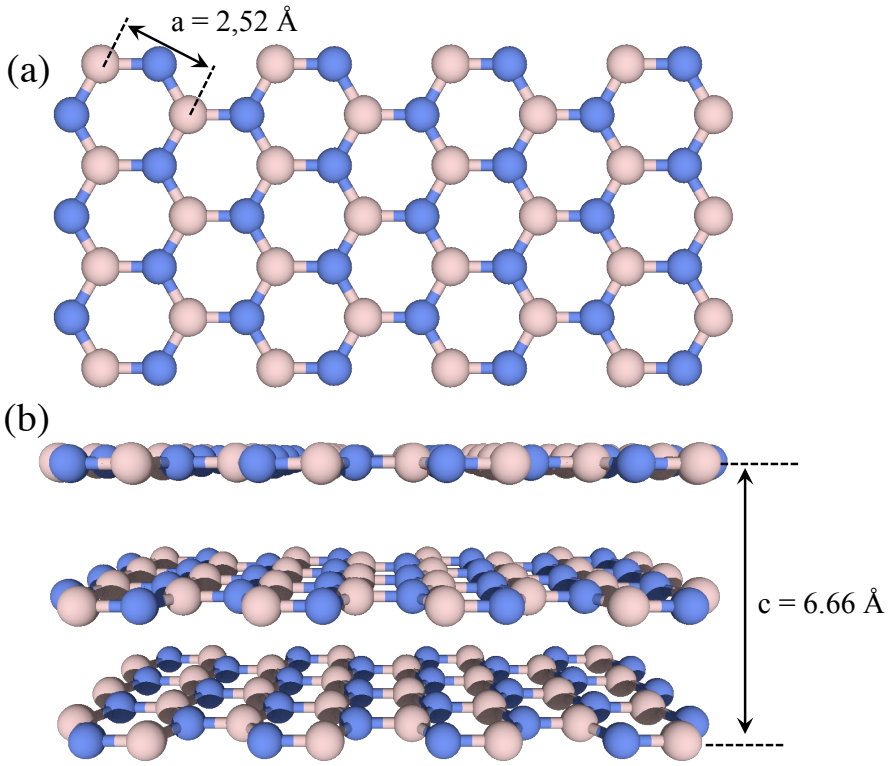

Figure 1.9 : *Représentation schématique de la structure cristalline du nitrure de bore hexagonal vue latérale (a) et vue du dessus (b).*

Les vecteurs de la maille hexagonale élémentaire sont donnés par :

$$\boldsymbol{a} = a\hat{\boldsymbol{x}}$$

$$\boldsymbol{b} = a\left(\frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{x}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\boldsymbol{y}}\right)$$

$$\boldsymbol{c} = c\hat{\boldsymbol{z}}$$

Et les vecteurs de la base réciproques sont donc :

$$\boldsymbol{a}^* = \frac{2\pi}{a}\left(\widehat{\boldsymbol{k}}_x - \frac{1}{\sqrt{3}}\widehat{\boldsymbol{k}}_y\right)$$

$$\boldsymbol{b}^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\widehat{\boldsymbol{k}}_y$$

$$\boldsymbol{c}^* = \frac{2\pi}{c}\widehat{\boldsymbol{k}}_z$$

Il existe plusieurs points de haute symétrie dans la zone de Brillouin (ZB) correspondante. Parmi eux le point Γ au centre de la ZB, le point K situé au milieu des arrêtes situés à l'intersection des faces carrés du prisme hexagonal et le point M au centre des faces carrées. Dans le cas des mesures de spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES), seul $k_{//}$ peut être mesuré et ainsi par la suite on prendra la convention Γ, K et M lorsqu'il s'agit des coordonnées mesurés par ARPES et sans accentuation pour les valeurs théoriques.

Structure de bandes électroniques du h-BN

La structure de bandes du h-BN est déterminée par l'organisation cristalline en nid d'abeille de ses différents atomes qui, du à l'hybridation sp^2 peut être traité en deux sous-réseaux [98]–[100]. Les 12 électrons de la maille unitaire (5 électrons pour le bore et 7 électrons pour l'azote) sont distribués entre 4 orbitales atomiques 1s et les 16 orbitales hybridées sp^2. Le remplissage des états de plus basse énergie donne 4 électrons dans les niveaux de cœur 1s, 6 électrons dans les états liants formant la bande sigma (3 liaisons par atomes) et les 2 électrons restant dans les états liants formant la bande pi.

Par des considérations géométriques et en ne prenant en compte seulement des électrons de la bande pi, il est possible de déterminer l'origine et la valeur de la bande interdite dans le h-BN monocouche. Pour cela, on définit les vecteurs suivants :

$$\boldsymbol{R}_{m,n} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b}$$

$$\boldsymbol{\delta}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\widehat{\boldsymbol{x}} + \frac{1}{2}\widehat{\boldsymbol{y}}\right)$$

$$\boldsymbol{\delta}_2 = a\left(\frac{-\sqrt{3}}{2}\widehat{\boldsymbol{x}} + \frac{1}{2}\widehat{\boldsymbol{y}}\right)$$

$$\boldsymbol{\delta_3} = -a\hat{\boldsymbol{y}}$$

Le vecteur $\mathbf{R}_{m,n}$ correspond à la position d'un atome (m,n) dans la structure hexagonale avec **a** et **b** les vecteurs du réseau. Les vecteurs $\boldsymbol{\delta}_i$ correspondent aux vecteurs reliant les 3 atomes voisins les plus proches, comme illustré dans la Figure 1.10.

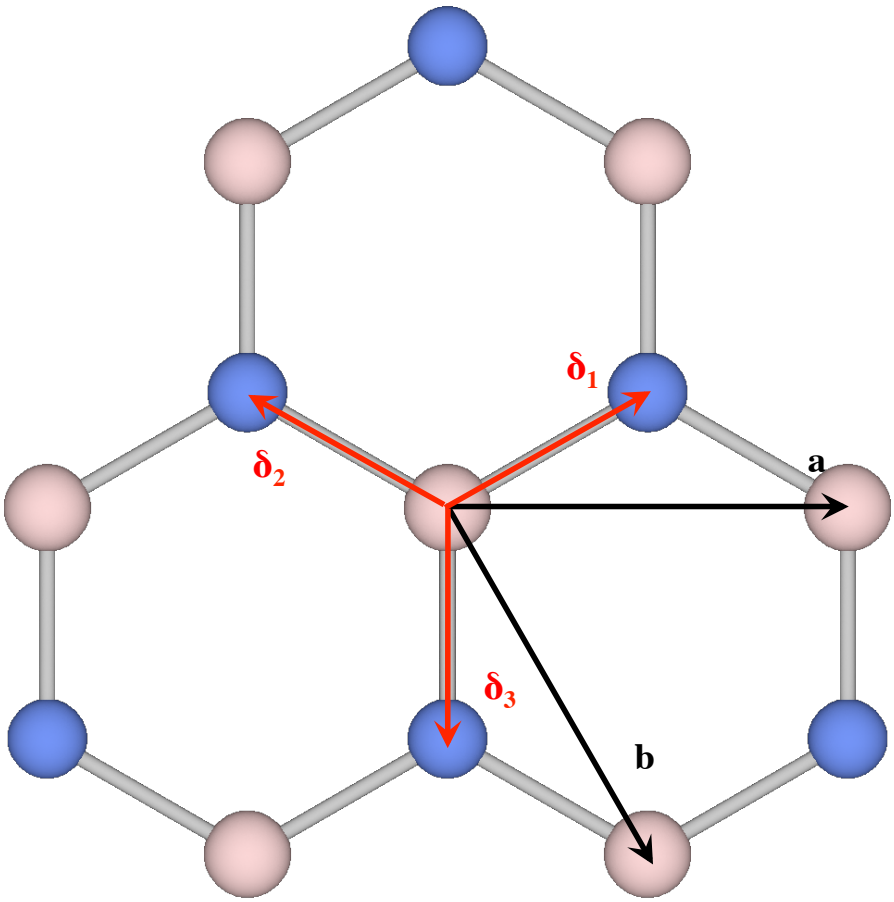

Figure 1.10: *Représentation schématique des vecteurs a, b et δ_i qui correspondent aux vecteurs du réseau hexagonal et aux vecteurs des 3 plus proches voisins.*

Les deux sous-réseaux peuvent être traités séparément ce qui permet d'écrire l'hamiltonien dans le modèle des liaisons fortes de la forme suivante :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_{\boldsymbol{R}_{m,n}} V(\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_{m,n}) + V(\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_{m,n} - \boldsymbol{\delta_3})$$

La fonction d'onde des électrons au sein du h-BN peut se développer de la même manière :

$$|\psi\rangle = \sum_{\boldsymbol{R}_{m,n}} a_{m,n}|\boldsymbol{R}_{m,n}, A\rangle + b_{m,n}|\boldsymbol{R}_{m,n}, B\rangle$$

où $a_{m,n}$et $b_{m,n}$ sont les amplitudes de probabilités associés aux états$|\boldsymbol{R}_{m,n}, A\rangle$ et $|\boldsymbol{R}_{m,n}, B\rangle$ respectivement qui correspondent aux états dans lesquels l'électron est dans le sous-réseau A et B respectivement.

Ainsi, l'équation de Schrödinger à résoudre, projetée sur les fonctions d'ondes orbitales d'indice m_0,n_0 pour chaque sous réseau, est de la forme :

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \begin{cases} Ea_{m_0,n_0} = -t\left(b_{m_0,n_0} + b_{m_0+1,n_0-1} + b_{m_0,n_0-1}\right) + \varepsilon_A a_{m_0,n_0} \\ Eb_{m_0,n_0} = -t\left(a_{m_0,n_0} + a_{m_0+1,n_0-1} + a_{m_0,n_0-1}\right) + \varepsilon_B b_{m_0,n_0} \end{cases}$$

où ε_A et ε_B sont les sommes des énergies cinétique et potentielle sur sites liés au réseau A et B respectivement.

t est le terme de saut entre les plus proches voisins, définit par :

$$-t = \langle \boldsymbol{R}_{m,n}, A|V_{Crystal} - V_{m_0,n_0}|\boldsymbol{R}_{m,n}, B\rangle$$
$$V_{Crystal} = \sum_{\vec{R}_{m,n}} V\left(\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_{m,n}\right) + V\left(R - \boldsymbol{R}_{m,n} - \boldsymbol{\delta_3}\right)$$

où V_{m_0,n_0} est l'énergie potentielle sur site.

En passant en seconde quantification, l'hamiltonien se réécrit sous la forme de deux paires d'opérateurs créations et annihilations associées à chaque sous-réseau.

$$\mathcal{H} = \varepsilon_A c_A^\dagger(\boldsymbol{R})c_A(\boldsymbol{R}) + \varepsilon_B c_B^\dagger(\boldsymbol{R})c_B(\boldsymbol{R}) - t\sum_{i=1}^{3} c_B^\dagger(\boldsymbol{R})c_A(\boldsymbol{R} + \boldsymbol{\delta_i}) + c.h$$

En performant une transformée de Fourrier sur ces opérateurs :

$$c_A(\boldsymbol{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{kR}}\, c_A(\boldsymbol{k})$$

on obtient l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{R},\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'},i} e^{-i\boldsymbol{kR}+i\boldsymbol{k'}(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{\delta_i})}\left[\varepsilon_A c_A^\dagger(\boldsymbol{k})c_A(\boldsymbol{k}) + \varepsilon_B c_B^\dagger(\boldsymbol{k})c_B(\boldsymbol{k}) - t\left[c_B^\dagger(\boldsymbol{k})c_A(\boldsymbol{k'}) + c.h\right]\right]$$

or

$$\sum_{\boldsymbol{R},i} e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\boldsymbol{R}} = N\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$$

d'où

$$\mathcal{H} = \sum_{\boldsymbol{k},i} e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i}\left[\varepsilon_A c_A^\dagger(\boldsymbol{k})c_A(\boldsymbol{k}) + \varepsilon_B c_B^\dagger(\boldsymbol{k})c_B(\boldsymbol{k}) - t\left[c_B^\dagger(\boldsymbol{k})c_A(\boldsymbol{k}') + c.h\right]\right]$$

$$\mathcal{H} = \sum_{\boldsymbol{k}} \begin{pmatrix} c_A^\dagger(\boldsymbol{k}) & c_B^\dagger(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_A & -t\sum_i e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i} \\ -t\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i} & \varepsilon_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A(\boldsymbol{k}) \\ c_B(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix}$$

La solution de l'équation de Schrödinger devient alors :

$$det\begin{pmatrix} \varepsilon_A - E & -t\sum_i e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i} \\ -t\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i} & \varepsilon_B - E \end{pmatrix} = 0$$

$$det\begin{pmatrix} \varepsilon_- - (E - \varepsilon_+) & -t\sum_i e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i} \\ -t\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i} & -\varepsilon_- - (E - \varepsilon_+) \end{pmatrix} = 0$$

avec $\varepsilon_+ = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2}$ et $\varepsilon_- = \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{2}$.

$$(E - \varepsilon_+)^2 = {\varepsilon_-}^2 + \left|-t\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i}\right|^2$$

Et finalement :

$$E_\pm = \varepsilon_+ \pm \sqrt{{\varepsilon_-}^2 + \left|-t\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i}\right|^2}$$

Les conditions pour lesquelles les énergies des états liant et anti-liant soient le plus proche possible (*i.e* position de la bande interdite) sont :

$$\sum_i e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{\delta}_i} = 0$$

soit :

$$e^{ik_x\frac{a\sqrt{3}}{2}}e^{ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_x\frac{a\sqrt{3}}{2}}e^{ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_y a} = 0$$

$$\Longrightarrow 2e^{i\frac{k_y a}{2}}\cos\left(k_x\frac{a\sqrt{3}}{2}\right) + e^{-ik_y a} = 0$$

Les solutions sont donc :

$$\begin{cases} k_x = \pm\dfrac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \\ k_y = 0 \end{cases}$$

Les points K et K' de la zone de Brillouin hexagonale sont donc solutions d'un rapprochement maximal entre les solutions liantes et anti-liantes avec un écart maximal correspondant à la bande interdite $E_G = 2\varepsilon_- = \varepsilon_A - \varepsilon_B$.

On remarque que pour le cas où $\varepsilon_A = \varepsilon_B$ (graphène), la bande de conduction et la bande de valence se touche au point K et K'.

Les structures de bandes théoriques du h-BN massif et monocouche sont présentées Figure 1.11. Les calculs montrent un alignement indirect entre le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) situés aux points M et K de la ZB pour le h-BN massifs. Dans le cas du h-BN monocouche, l'alignement entre le MBV et le MBC est direct et situé au point K de la zone de Brillouin.

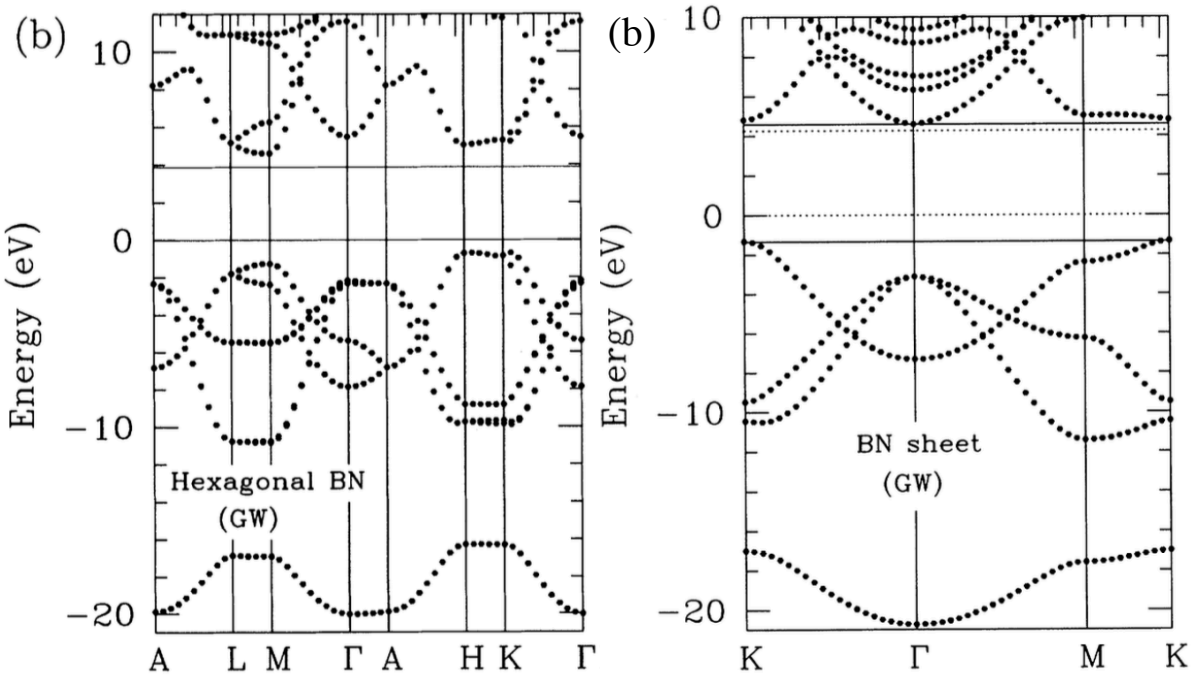

Figure 1.11 : *Structure de bande théorique de h-BN massifs (a) et monocouche (b) dans les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin hexagonale. Mesures tirées de* [101].

Les résultats expérimentaux des propriétés électroniques et optiques du h-BN sont très peu connus dû à son caractère isolant [102]. Quelques papiers théoriques présentent la structure de bande électronique du h-BN mono- et multicouches [62], [101], [103]. Bien que le h-BN monocouche ait fait l'objet de mesures directes de sa structure de bande électronique [104], l'alignement direct ou indirect de la bande interdite dans le multicouche est sujet à controverse. En 2004, des résultats de cathodo-luminescence ont suggéré la présence d'un unique pic luminescent ultraviolet à 5,765 eV proposant donc un alignement direct de la bande interdite [105] en opposition avec certains calculs théoriques [62], [101], [103]. Par ailleurs, plus récemment, la bande interdite en alignement indirect a été observée en photoluminescence assistée par phonon, où une ligne d'émission située à 5,955 eV a été mise en évidence (Figure 1.12).

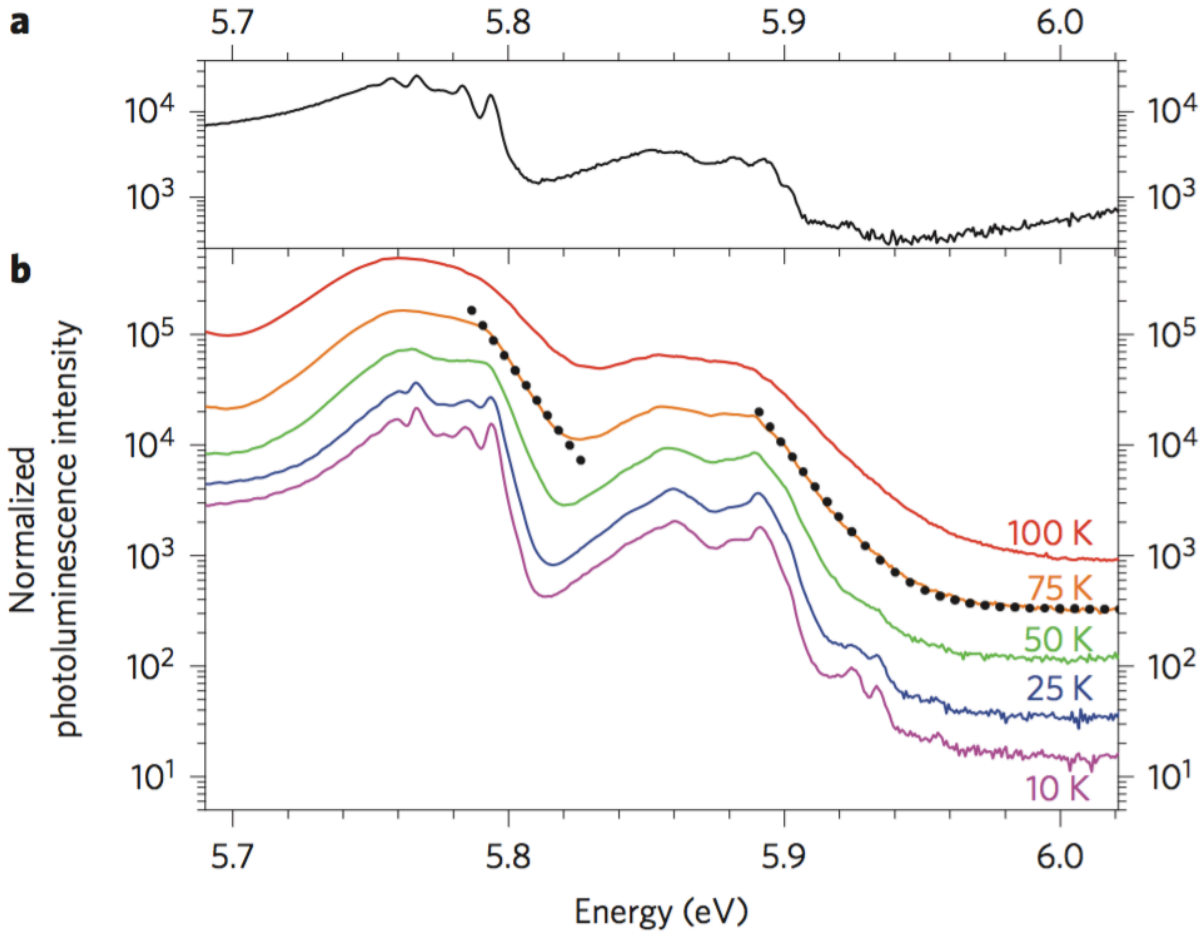

Figure 1.12 : *Spectres de photoluminescence du h-BN à 10 K pour une excitation à un photon avec hν = 6,3 eV (a) et à plusieurs températures via une excitation à deux photons avec hν = 3,03 eV. Mesures tirées de réf* [106].

1.2.3 Disulfure de molybdène (MoS_2)

Le MoS_2 quant à lui fait partie de la famille des dichalcogénures à métaux de transitions (MX_2) dont un feuillet est composé de deux plans atomiques d'un chalcogène X, séparés par un plan atomique d'un métal de transition M [20] (Figure 1.13). Ces feuillets peuvent être empilés et l'interaction entre chaque feuillet est dominée par les forces de vdW.

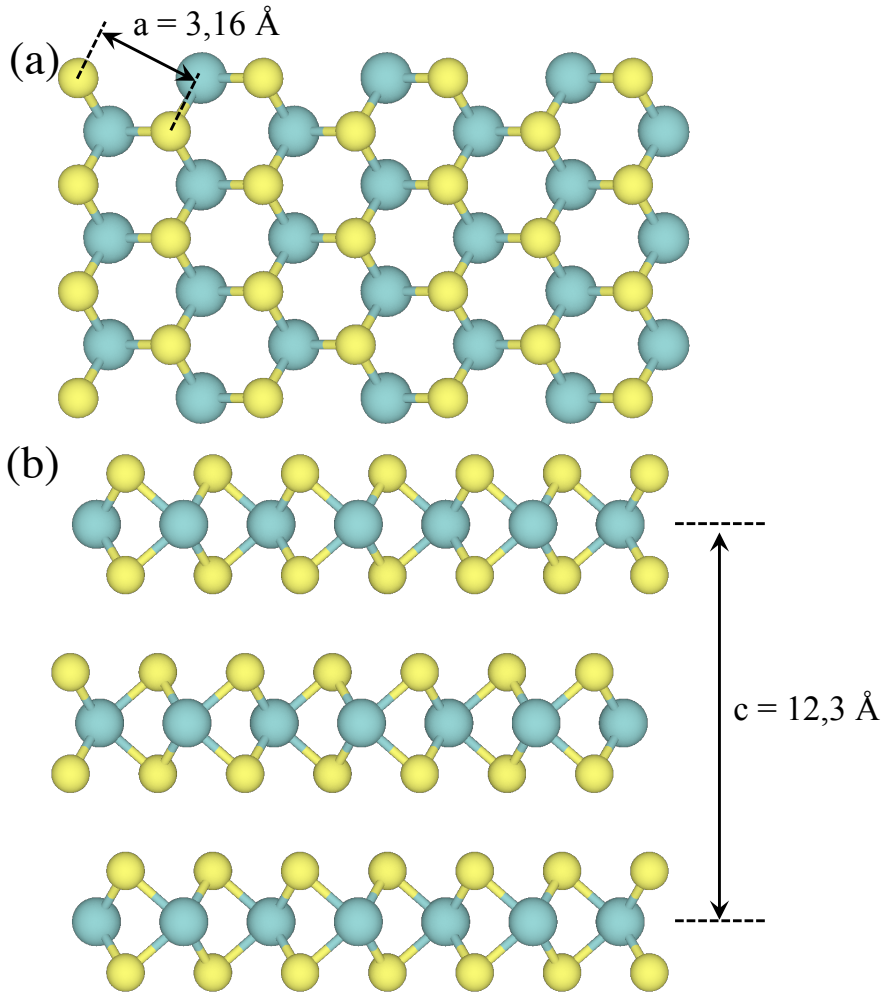

Figure 1.13 : *Représentation schématique de la structure cristalline du disulfure de molybdène en vue orthographique latérale (a) et vue orthographique du dessus (b).*

Les propriétés électroniques des MX_2 évoluent en fonction du nombre de couches. Dans le cas du MoS_2, elles passent d'un alignement indirect entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction lorsqu'il y a plus de 2 couches vers un alignement direct à l'échelle de la monocouche (Figure 1.14)

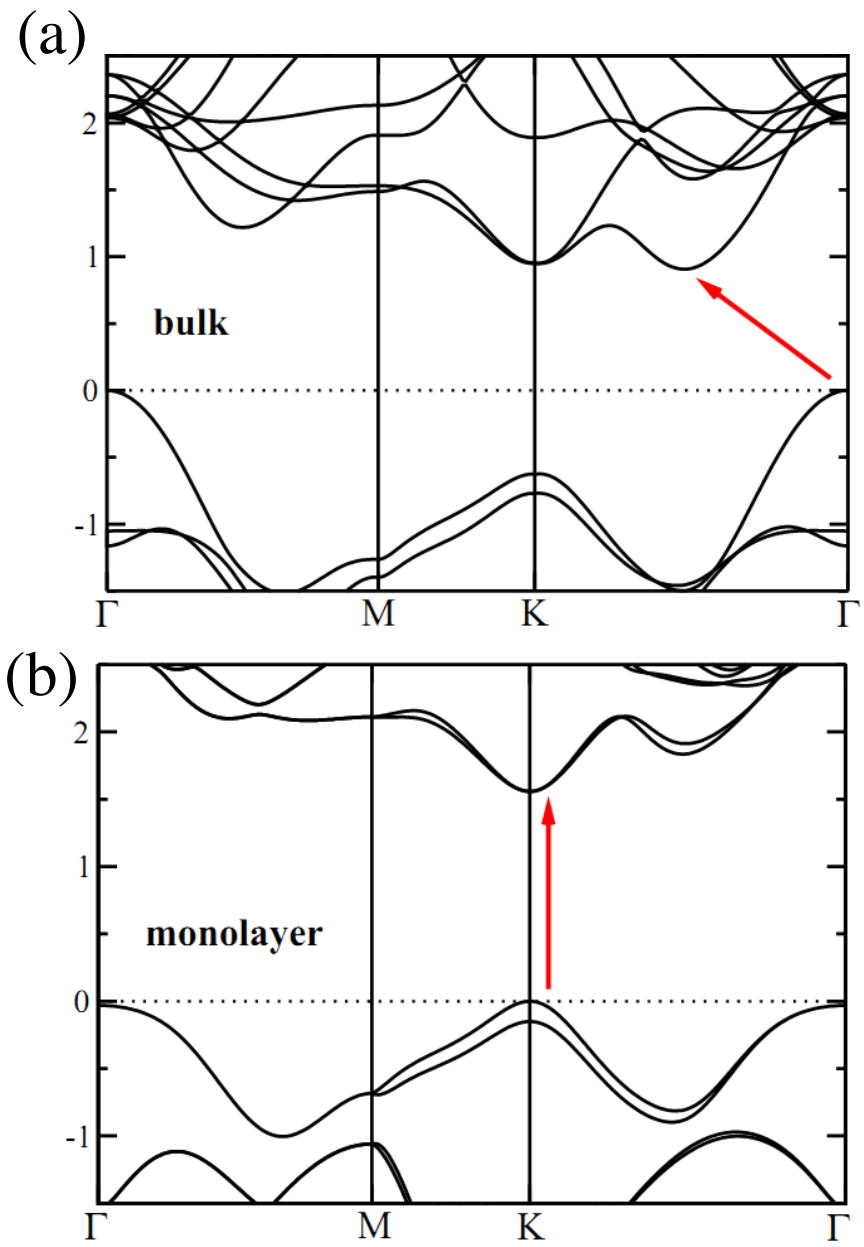

Figure 1.14 *Structure de bande électronique du nitrure disulfure de molybdène volumique (a) et monocouche (b). La bande interdite est en alignement indirect dans le cas du* MoS_2 *volumique et direct dans le cas de la monocouche tirée de* [107].

Les propriétés optiques des TMDCs sont principalement dominées par des effets excitoniques [17], [20], [35], [108]–[110]. Lorsqu'un photon d'énergie suffisante est absorbé, un électron de la bande de valence peut être excité dans un état de la bande de conduction laissant une absence d'électron ou « trou » dans la bande de valence. Le couple électron-trou est alors protégé par l'interaction coulombienne qui les lie ensemble. On appelle cet état un exciton. A

l'ordre supérieur, un troisième électron ou trou peut être couplé avec la paire pour former un exciton chargé, ou trion, négativement ou positivement respectivement. La transition d'un alignement de bande interdite indirect vers un alignement direct lorsque l'on réduit le nombre de couches a un effet direct sur la recombinaison des excitons qui dans le cas de l'alignement indirect a besoin d'un changement de vecteur d'onde supplémentaire. Cet effet a pu être observé lors de mesure de photoluminescence où une réduction drastique de l'émission attribuée aux excitons a été mise en évidence entre la monocouche et la bicouche de MoS_2 [111].

1.3 Hétérostructures de van der Waals

1.3.1 Empilement de matériaux 2D

Les matériaux de van der Waals (vdW) sont caractérisés par des couches élémentaires, composées de liaisons covalentes au sein d'une même couche, et dont les interactions dominantes entre couches sont régies par les forces de vdW. Ces forces inter-couches sont d'intensité plus faible que les liaisons covalentes et permettent l'exfoliation mécanique couche par couche de façon relativement aisée. En partant de ce principe il est alors envisageable de reconstruire du graphite à partir de plans de graphène. Ce genre d'homostructure peut avoir un intérêt dans l'étude de l'interaction entre deux plans de graphène en fonction de l'orientation relative de leurs directions cristallographiques ou bien dans le cadre de la structure de bande particulière de multi feuillet de graphène [59], [112]–[114].

Par ailleurs, empiler différents matériaux de vdW dans des hétérostructures (Figure 1.(a)) apparaît prometteur dans le but de contrôler les propriétés des dispositifs. En effet, la grande quantité de matériaux 2D (Figure 1.(b)) ainsi que la diversité de leurs propriétés électroniques intrinsèques permettent d'envisager de nouvelles structures avec un degré de liberté sur le choix de matériaux. Par ailleurs, le rôle de l'orientation cristalline relative entre les matériaux donne accès à de nouvelles propriétés et un contrôle encore plus précis des interactions entre matériaux [115], [116].

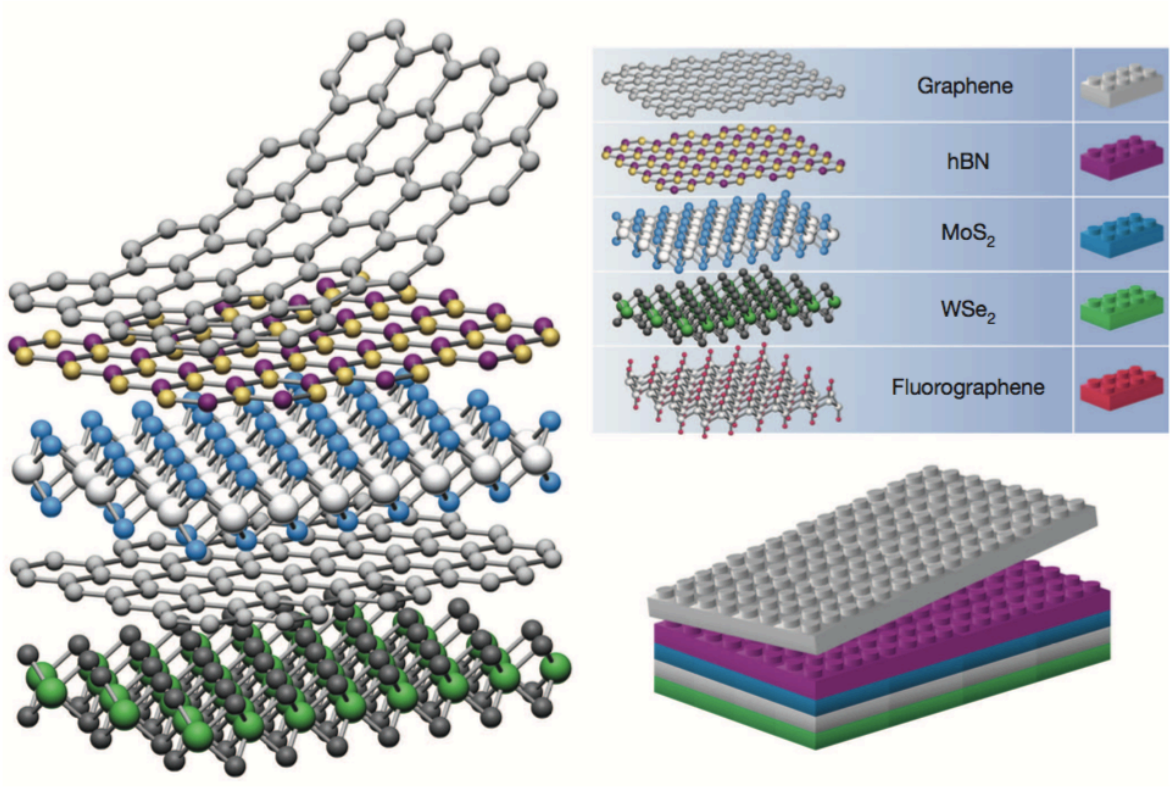

Figure 1.15: *Représentation schématique du processus d'exfoliation mécanique pour former une hétérostructure de van der Waals composée de différentes couches de cristaux 2D issues de réf* [117].

1.3.2 Propriétés à l'interface des matériaux 2D

Le comportement des électrons à l'interface entre des matériaux volumiques standard dépend des propriétés de chacun des matériaux. On peut regrouper différents types d'interfaces en fonction des positions relatives de leur affinité électronique (pour les semi-conducteurs) ou travaux de sortie (pour les métaux). La continuité de la charge impose en effet un réarrangement des électrons à l'interface entre les matériaux qui bien souvent contribue à l'apparition d'une courbure des bandes électroniques au voisinage de l'interface sur une longueur typique de quelques nanomètres appelée la région de déplétion [118]. Cette courbure peut apparaître dans plusieurs situations et permet de contrôler les propriétés des électrons et de créer des dispositifs composés d'hétérostructure ayant des comportements attendus. Parmi ces dispositifs, on peut citer les diodes P-N, la création de gaz bidimensionnel

d'électrons[119], certaines sources lasers [120]… qui sont à la base de nombreux dispositifs utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs et de recherches fondamentales.

Bien que le comportement à l'interface des matériaux volumiques soit étudié depuis plusieurs décennies, la maitrise de la croissance et la déposition des matériaux 2D soulève des questions fondamentales sur le comportement des électrons dans des interfaces confinées spatialement. Le réarrangement des électrons étant limité à quelques Angströms, le comportement des bandes reste encore inconnu. L'étude des hétérostructures composées de matériaux 2D ouvre la voie à de nombreuses configurations de dispositifs. Les choix des matériaux, du nombre de couches et de leurs orientations relatives ainsi que le recouvrement entre les matériaux offrent autant de dispositifs avec des comportements différents.

Contraintes et motifs de Moiré

L'orientation relative des matériaux vdW peut faire varier leurs propriétés électroniques via la présence de contraintes. Ces contraintes sont engendrées par la modification du potentiel atomique (principalement électrostatique) généré par la présence d'atomes périodiquement disposés dans l'environnement proche d'une couche. En modifiant l'orientation relative entre les couches, la répartition du potentiel atomique à l'interface de chaque réseau va évoluer, générant des positions de stabilité des atomes différentes. La modification des distances interatomiques va en moyenne déformer légèrement la structure de bande électronique ayant par exemple comme conséquence la variation des distances entre les bandes et ainsi une bande interdite différente [121]. Par ailleurs, pour certaines orientations relatives, des configurations de stabilité périodiquement répétées à l'échelle de plusieurs mailles élémentaires, vont générer un super-potentiel de Moiré. Ce potentiel peut modifier drastiquement la structure électronique en ouvrant des bandes interdites et a pu être observé dans différentes hétérostructures [8], [64], [122].

Jonctions horizontales et verticales

L'empilement de matériaux 2D est sujet à des questionnements fondamentaux concernant le comportement des électrons à l'interface de ce type d'hétérostructure. En effet le comportement attendu pour des hétérostructures composées de matériaux standard prend en compte le réarrangement de la charge à l'interface. Ce réarrangement induit une courbure des

bandes électroniques sur une distance appelée zone de déplétion pouvant atteindre plus de 100 nm (Figure 1.16(a)). La nature 2D des hétérostructures de vdW suggère cependant un ajustement à ce modèle. En effet, les épaisseurs réduites de ces assemblages 2D suggèrent un réarrangement statique de l'interface sans zone de déplétion (Figure 1.16(b)). Néanmoins ce sujet manque de résultats expérimentaux et une autre configuration de jonction est susceptible de présenter une courbure de bandes. En effet, une jonction latérale entre deux matériaux 2D pourrait présenter un réarrangement de la charge dans le plan du feuillet créant ainsi une courbure des bandes et une zone déplétion.

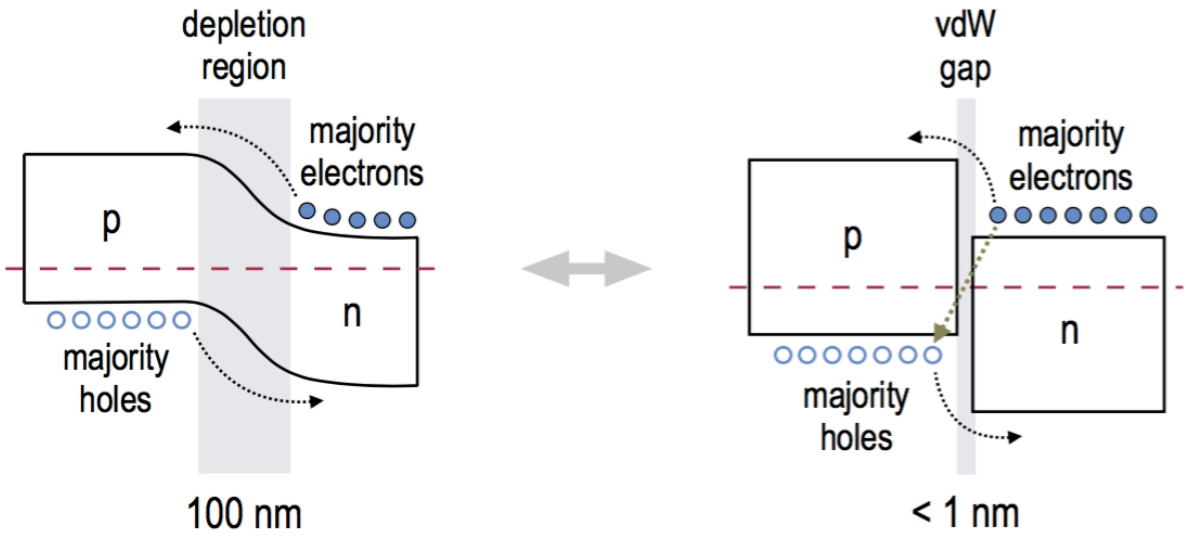

Figure 1.16 : *Diagramme de bande d'une jonction P-N dans le cas d'une jonction verticale standard et dans le cas d'une jonction horizontale de vdW. Image tirée de* [123].

1.4 Techniques Expérimentales

Cette partie décrit les principales techniques expérimentales utilisées dans cette thèse. Elle est divisée en deux sections décrivant la spectroscopie micro-Raman et la spectroscopie de photoémission en rayonnement synchrotron.

1.4.1 Spectroscopie micro-Raman

La spectroscopie Raman permet l'étude des interactions lumières-matières dans la gamme du visible, du proche-infrarouge et du proche ultra-violet. Ainsi, on peut connaître la nature d'un cristal ou bien sa structure électronique en étudiant le décalage en fréquence subit par la lumière lorsqu'elle rentre en interaction inélastique avec les modes vibrationnels d'un cristal. Cet effet est appelé l'effet Raman découvert en 1928 par Chandrasekhar Venkata Raman et Leonid Mandelstam. L'étude par spectroscopie Raman consiste à focaliser une source de photons monochromatique sur un système. Les photons incidents rentrent alors en interaction avec les modes vibrationnels du système qui réémettent des photons à une énergie propre au mode excité. Le décalage en longueur d'onde entre les photons incidents et détectés est appelé le décalage Raman. Ce décalage est caractéristique de chaque mode de vibration et donne des informations sur les propriétés vibrationnels et rotationnels du système.

Trois mécanismes de diffusion sont susceptibles de jouer lors de l'effet Raman. Lorsque le faisceau incident est réfléchi par diffusion élastique, on parle de diffusion Rayleigh qui ne met pas en jeu les phonons du système. Si le décalage Raman est positif, le système a donc gagné de l'énergie et ce phénomène est appelé diffusion Raman Stokes. Dans certains systèmes, une diffusion Raman anti-Stokes est observable : le système perd de l'énergie sous forme de photons d'énergie supérieure aux photons incidents.

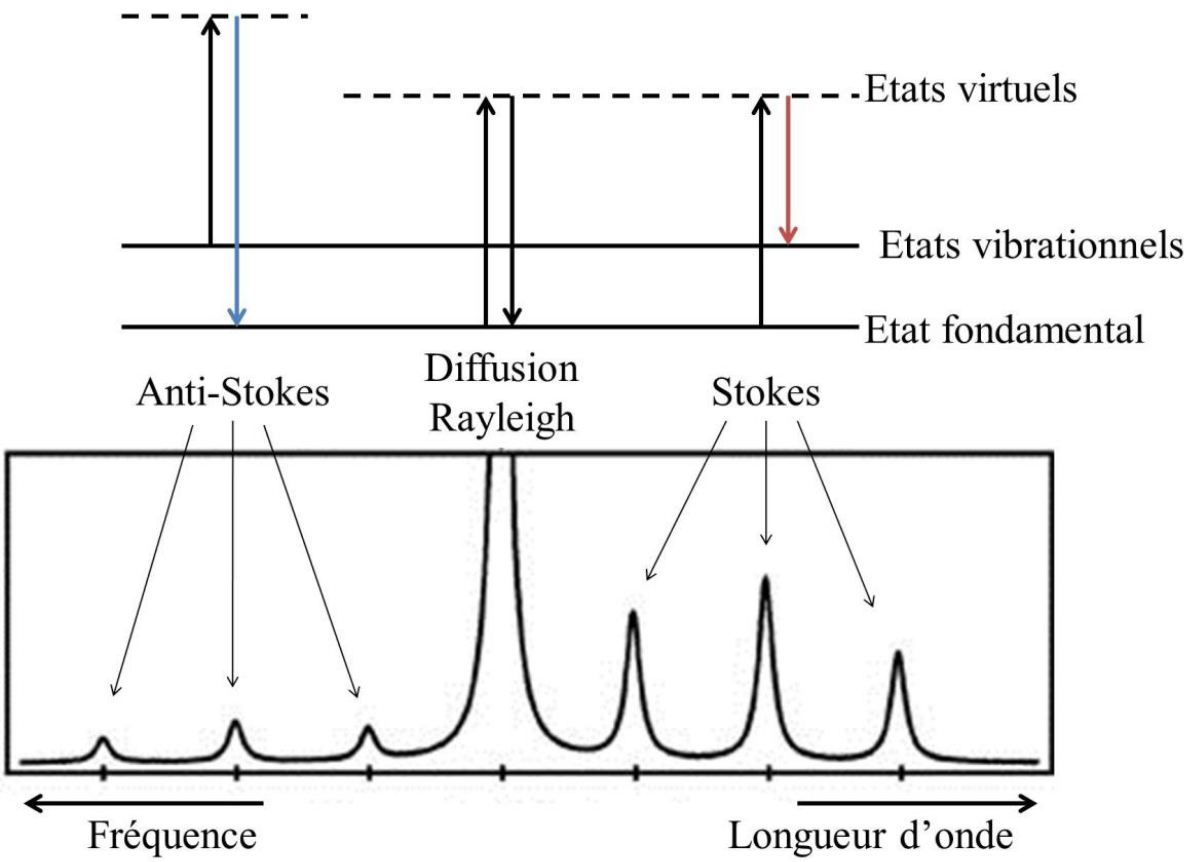

Figure 1.17 : *Représentation schématique de différents processus Raman (a) et leur position relative dans un spectre Raman (b).*

Un spectre Raman est donc composé de pics qui correspondent à la détection d'un phénomène émettant des photons à une longueur d'onde (λ') différente de la longueur d'onde des photons incidents (λ). Le décalage en nombre d'onde est appelé décalage Raman et est calculé par la formule suivante :

$$n = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}$$

Dans le cas du graphène et du nitrure de bore hexagonal (h-BN) monocouche, les symétries du réseau hexagonal et de la maille unitaire impliquent la présence de 6 modes de vibrations cristallines (3 degrés de liberté par atomes de la maille). En raison des symétries inter-feuillets, d'autres modes de vibrations peuvent intervenir dans le cas de multicouches, dont le nombre de modes et les relations de dispersions dépendent des symétries d'empilements entre les couches.

La structure électronique particulière du graphène engendre des processus de vibrations assistés par résonnance électronique. Sa signature Raman est donc plus riche que celle du h-BN. En effet, sa signature vibrationnelle en spectroscopie Raman se distingue par son interaction électrons-phonons. Cette signature très spécifique permet de sonder différentes propriétés du graphène de manière non-invasive. Les contributions principales sont les pics D (~1350 cm^{-1}), G (~1590 cm- 1) et 2D (~2700 cm-1).

Le pic D est associé à la présence de défauts dans la structure du graphène car il n'est actif que lorsque l'électron excité par l'excitation laser au point K de a zone de Brillouin, est diffusé de manière élastique par un obstacle (lacunes, impuretés…) vers le point K'. Un phonon est alors généré lors du retour de l'électron vers le cône situé en K avant sa désexcitation vers la bande de valence, générant ainsi un photon.

Le pic G est également un phénomène à un phonon mais sans diffusion par un défaut. Ainsi la règle de sélection imposant une variation de vecteur d'onde nulle impose que ce processus soit au point Γ de la zone de Brillouin et que l'électron excité soit diffusé dans la même bande électronique avant d'émettre un photon lors de sa désexcitation.

Le pic 2D quant à lui est du à une diffusion à double phonons (de vecteur d'onde opposé) entre les bandes électroniques K et K'. Il est situé à un décalage Raman deux fois supérieur à la position du pic D et est sensible aux variations du dopage et de la qualité du graphène.

Dans le cas du h-BN, le pic principal observable dans nos configurations expérimentales est le pic E_{1g} associé aux vibrations dans le plan des atomes de bore et d'azote. Son épaisseur et son intensité sont sensibles à l'environnement structurel des cristaux de h-BN.

1.4.2 Spectroscopie de Photoémission

La spectroscopie de photoémission (PES) exploite l'effet photoélectrique découvert en 1850 par Hertz et expliqué par Einstein en 1905. Elle est utilisée pour sonder les propriétés structurelles et électroniques de la matière L'interaction d'un photon incident avec les électrons d'un système peut permettre l'extraction d'un électron. On mesure la différence d'énergie entre un photon incident, d'énergie $\hbar\omega$ et l'électron photo-émis d'énergie cinétique E_C. Cet électron, qui est éjecté du matériau, possède une énergie E_C qui dépend à la fois de

l'énergie du photon incident et de l'environnement dans lequel se situe l'électron à l'origine (orbitales atomiques, bandes électroniques, *etc*.)

L'énergie de liaison (El) est définit comme l'énergie nécessaire pour extraire un électron jusqu'au niveau de Fermi. Le travail de sortie, ϕ, est l'énergie minimum nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi vers le vide. Ainsi l'énergie minimum nécessaire pour extraire un électron du système correspond à la somme de l'El du photoélectron et de ϕ.

$$E_C = \hbar\omega - \phi - |E_l|$$

En mesurant l'énergie cinétique d'électrons photo-émis par une source de photon monochromatique, il est possible de déduire l'El relative à l'environnement des électrons détectés.

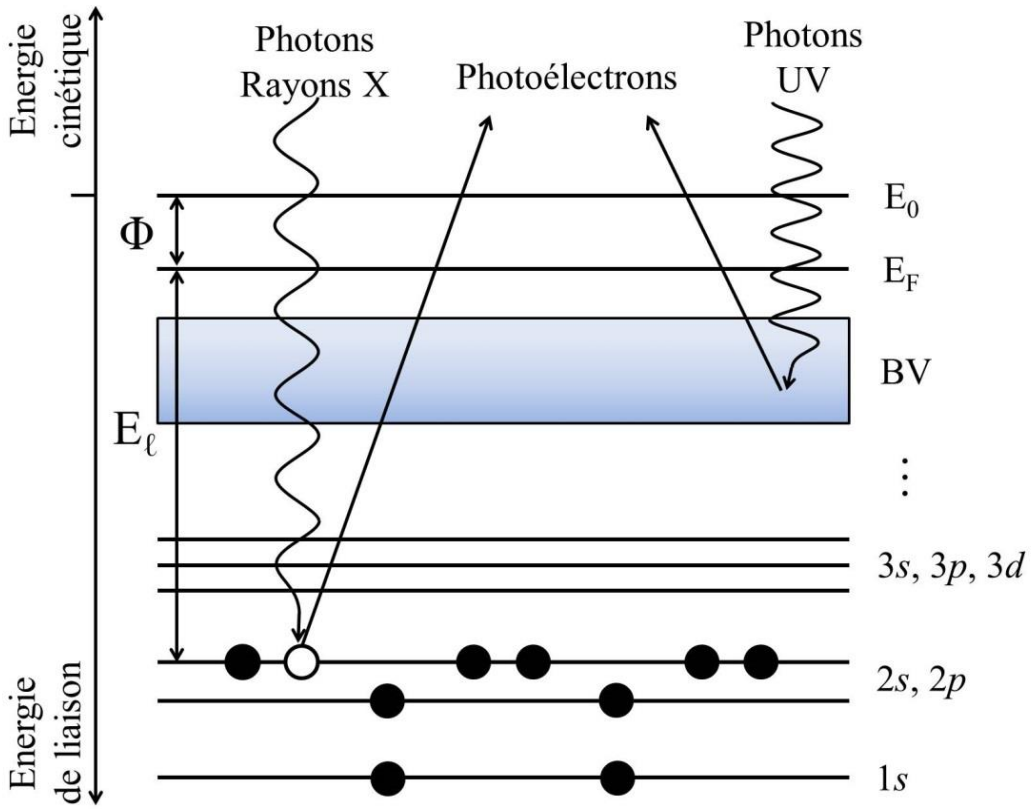

Figure 1.18 : *Diagramme énergétique représentant un processus de photoémission lors de spectroscopie de niveaux de cœur par rayon X ou de mesure de structure de bande par ultraviolets.*

En fonction de l'énergie des photons incidents utilisée, l'El des électrons accessible sera plus ou moins grande. Ainsi les photons d'énergie dans la gamme de l'ultraviolet seront utilisés pour l'étude des bandes électroniques, à travers des mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) par exemple, tandis que les niveaux de cœur, ayant une El plus élevée seront étudiés par des Rayons X et intégrés en angle.

Spectroscopie des niveaux de cœur

La spectroscopie des niveaux de cœur s'effectue généralement à des énergies comprises entre 100 eV et plusieurs keV. Ces niveaux, très localisés sur le noyau atomique, sont dépendants de l'environnement électrique du noyau. L'El des électrons de ces niveaux dépend donc de la nature des atomes et des liaisons atomiques auxquelles les électrons participent. En réglant le détecteur pour mesurer en haute résolution, on peut alors déterminer les variations d'El ainsi que les différentes contributions associées à l'environnement des atomes.

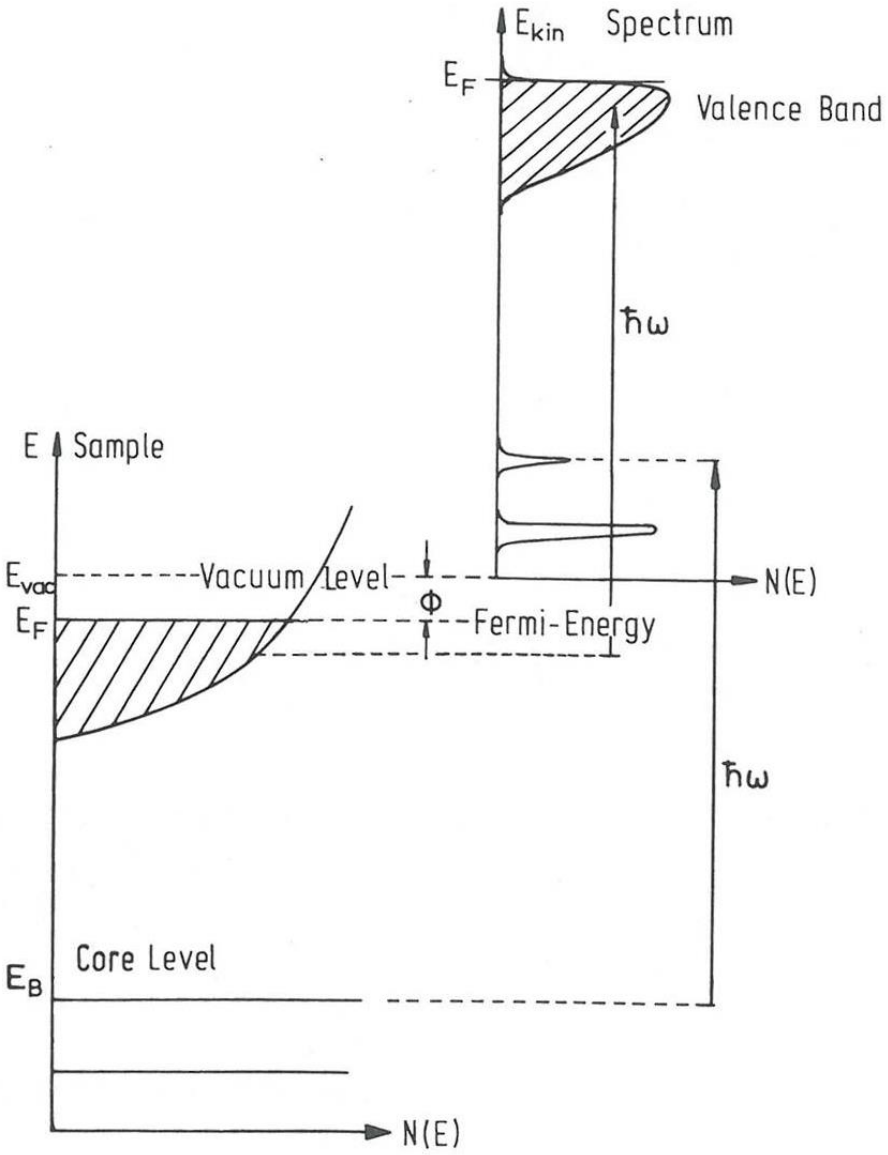

Figure 1.19 : *Représentation schématique des relations entre les différentes énergies de liaisons d'un spectre de photoémission (en bas à gauche) les niveaux électroniques d'un matériau avec les niveaux de cœur et sa structure de bande, (en haut à droite) le spectre des électrons photo-émis après avoir été arrachés par un photon incident d'énergie ħω.*

On peut observer un déplacement chimique entre les El d'un atome isolé et en présence d'une liaison avec une espèce chimique. Pour comprendre ce déplacement on peut se placer dans le cas d'un modèle simple. Lorsqu'une espèce chimique participe à une liaison avec une autre espèce chimique dont l'électronégativité est différente, la répartition de la charge de valence est modifiée ; ainsi l'écrantage subit par les niveaux de cœur le sera aussi. Ces modifications des interactions électroniques vont modifier les énergies de liaisons avec un déplacement

pouvant aller jusqu'à plusieurs eV. Dans le cas où une espèce chimique est liée à plusieurs autres, on pourra observer la présence de plusieurs contributions dans les spectres de photoémission, utiles pour observer l'oxydation de surface de certains matériaux.

Cette modification de l'énergie de liaison est appelée déplacement chimique du niveau de cœur du aux variations de la répartition de la charge. Dans le cas d'une liaison entre un atome A et un atome B, où l'atome B possède une électronégativité plus importante, la charge de valence de l'atome va alors diminuer par rapport à son état sans liaisons ou avec des liaisons A-A. L'écrantage de la charge du cœur ionique est moins fort, conduisant donc à une énergie de liaison plus importante.

Spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES)

La mesure ARPES consiste à mesurer simultanément l'énergie cinétique et l'orientation des électrons photo-émis. A partir de ces informations et des configurations géométriques de mesures, on peut alors revenir à la relation de dispersion de l'énergie des électrons au sein du système en fonction de leur vecteur d'ondes.

La relation de dispersion des électrons dans le vide nous permet de déterminer le vecteur d'onde des électrons détectés à partir de leur énergie cinétique E_c:

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_c}$$

A la surface de l'échantillon, un potentiel de surface V_0 apparaît, modifiant le vecteur d'ondes des électrons extrait de l'échantillon. Ce potentiel de surface est généralement inconnu et difficile à mesurer. Néanmoins, les symétries de translation du potentiel permettent de conserver la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface de l'échantillon lors de l'extraction (Figure 1.20). On peut donc réécrire l'équation :

$$k_{//} = \frac{1}{\hbar}\sin(\theta)\sqrt{2mE_c}$$

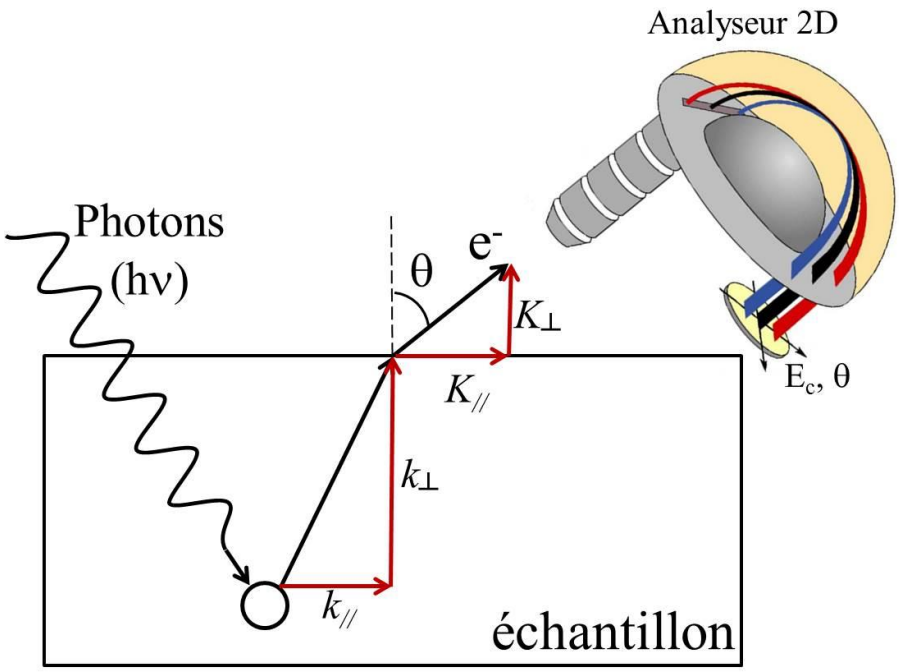

Figure 1.20 : *Schéma représentant l'interaction de rayons X dans la matière et le parcours du photoélectron photo-excité lors d'un processus de photoémission. Dans ce cas, la composante parallèle du vecteur d'onde du photoélectron est conservée.*

Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS)

Pour l'instant, nous nous sommes uniquement intéressés aux techniques de photoémission qui concernent les états électroniques occupés comme les états de cœur et la bande de valence. Mais il est aussi possible, par l'absorption des rayons X et l'effet Auger, de sonder les niveaux d'énergies vides en promouvant les électrons dans des états excités au-dessus du niveau de Fermi.

La spectroscopie d'absorption se divise en deux domaines qui dépendent de l'énergie de photon incident sondé. L'étude des phénomènes près du seuil d'absorption est appelée la spectroscopie NEXAFS et se situe sur une gamme de quelques eV avant le seuil jusqu'à environ 30 eV après. La spectroscopie EXAFS caractérise les phénomènes d'absorption dans une gamme d'énergie au-delà du seuil jusqu'à quelques centaines d'eV.

Les spectres EXAFS permettent de révéler les interactions du photoélectron émis avec le cortège électronique des atomes voisins et donc de donner des informations sur la structure locale d'un atome.

Les spectres NEXAFS décrivent les interactions au seuil d'absorption et sont donc sensibles à la structure électronique de l'atome dans les états vides des orbitales atomiques. En utilisant une source de lumière monochromatique accordable, il est possible d'exciter des électrons dans des états inoccupés à différentes énergies. En détection par rendement total d'électrons, on mesure l'ensemble des électrons émis par l'échantillon qui sont dus à différents processus Auger. On peut également mesurer le courant induit par l'excitation des photoélectrons dans l'échantillon par un pico-ampèremètre situé entre l'échantillon et la masse.

Les intensités d'électrons ainsi obtenues sont ensuite tracées en fonction de l'énergie des photons pour obtenir des spectres d'absorption schématisés Figure 1.21. Différentes contributions peuvent être alors révélées qui dépendent de l'énergie initiale du niveau de cœur et des états finaux initialement inoccupés. La variation de l'énergie des photons permet alors de sonder les états inoccupés de l'élément chimique étudié.

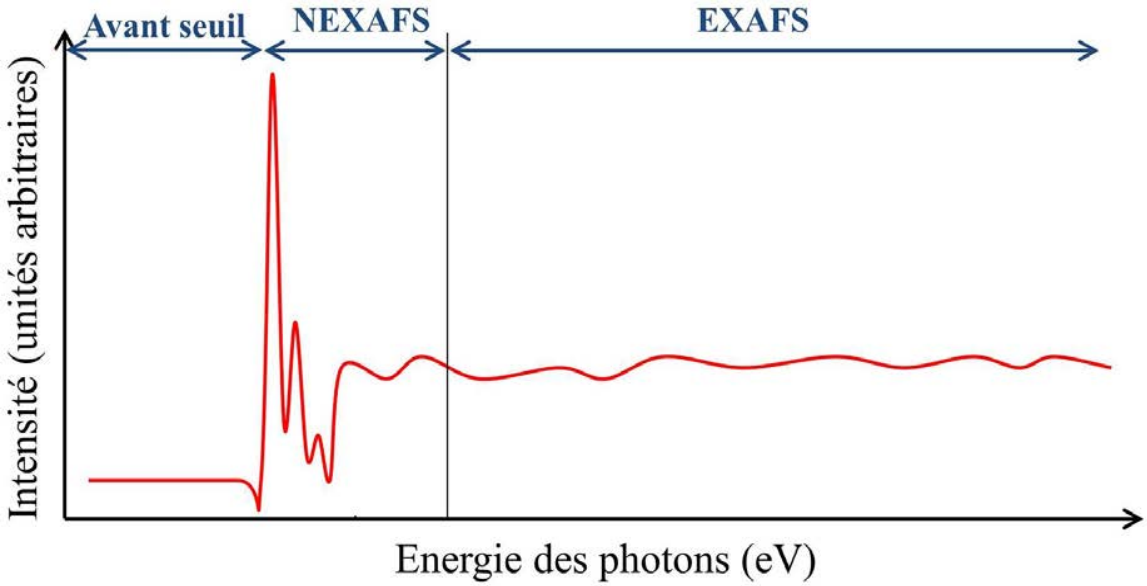

Figure 1.21 : *Représentation schématique des différentes régions d'un spectre d'absorption par rayon X.*

La polarisation des rayons X permet de différencier la contribution de différents états avec différentes orientations dans l'espace. Cette dépendance angulaire provient de l'orientation des orbitales dans l'espace réel et de leurs symétries. Dans le cas de source synchrotron, les photons sont polarisés perpendiculairement à la direction de propagation, ce qui implique que la variation de l'angle d'incidence du faisceau fais varier l'orientation de la polarisation par rapport à la surface de l'échantillon comme schématisé (Figure 1.22(a)). Ainsi, en incidence rasante, les orbitales dont la répartition spatiale est hors du plan seront majoritairement mesurées tandis qu'en incidence normale (Figure 1.22(b)), le signal proviendra des orbitales localisées dans le plan (Figure 1.22(c)).

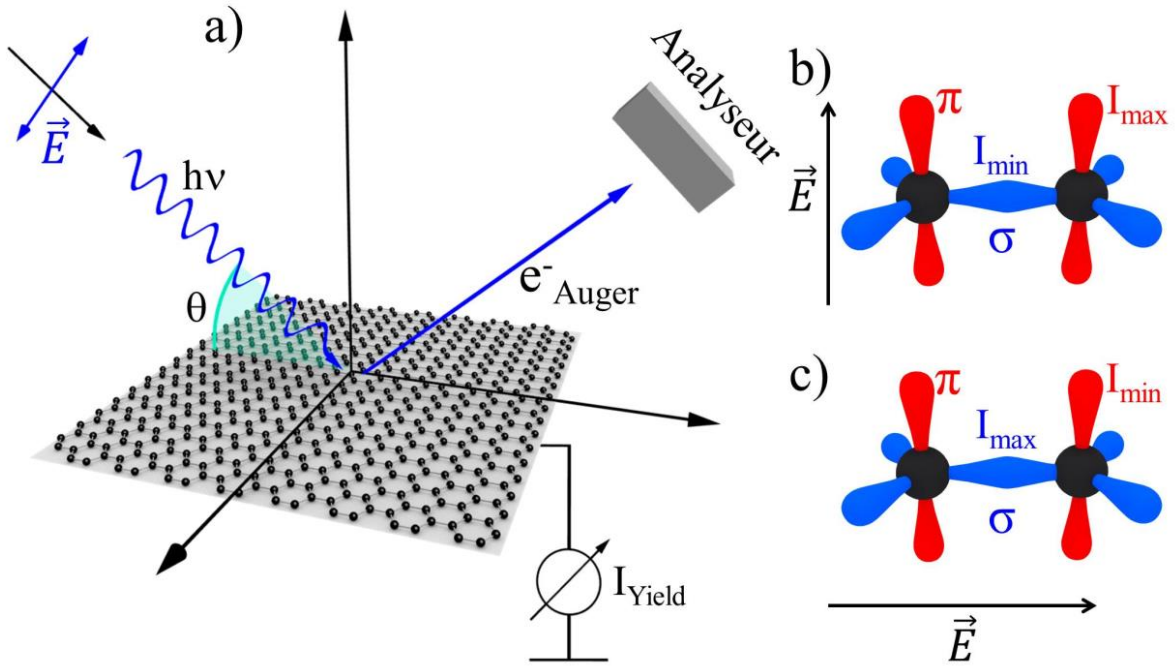

Figure 1.22 : *Représentation schématique du processus d'acquisition d'un spectre NEXAFS (a), Dans les cas d'hybridation sp^2, le champ électrique en incidence rasante est parallèle aux orbitales π et leur signal sera augmenté et le signal des orbitales σ est atténué (b), en incidence normale (c), le champ électrique est parallèle aux orbitales σ et la dépendance du signal est inversé.*

Au cours de cette thèse des mesures de spectrocopie de photoémission en radiation synchrotron ont été réalisées à SOLEIL (Saint-Aubin) sur trois différentes lignes de lumières.

Les résultats obtenus sur le h-BN ont été mesurés à Antares et Tempo et les résultats présentés dans l'étude de l'hétérostructure MoS_2/GaN ont été réalisés sur les lignes Cassiopé et Tempo.

Chapitre 2

Hétérostructures h-BN-Graphène

Ce chapitre est composé de deux sections : dans la première section, une comparaison des propriétés électroniques entre les différentes sources de cristaux de h-BN est effectuée par spectroscopie Raman. Ensuite une analyse plus profonde des propriétés structurelles de chaque source de h-BN est réalisée à l'aide de photoémission par rayons X. Une étude locale des éléments chimiques et défauts ponctuels ainsi que les différents types d'empilement est présentée par des mesures de spectroscopie de niveaux de cœur et d'absorption de rayons X. La structure de bandes du h-BN multicouches, ces propriétés électroniques, sont également présentée (position en énergie du haut de la bande valence (VBM), dopage, position du niveau de Fermi…). Dans la seconde section, le h-BN a été utilisé d'une façon plus standard: il a permis l'encapsulation du graphène, afin d'étudier les propriétés de transport de ce dernier. Nos résultats montrent une augmentation de la valeur de la mobilité intrinsèque d'un facteur 3 à température ambiante.

2.1 Motivations

Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) suscite actuellement un fort intérêt dans la communauté scientifique. C'est un matériau avec des propriétés optiques très intéressantes qui fait notamment partie de la famille des nitrures à grandes bandes interdites. Son utilisation dans des dispositifs laser ultraviolet compact pour de multiples applications a été prédite [105] mais la valeur ainsi que la nature directe ou indirecte de cette bande interdite est restée controversée jusqu'à très récemment [106]. Il fait également partie d'une classe de méta-matériaux naturels avec des propriétés diélectriques possédant une anisotropie très différente des matériaux usuels laissant percevoir une physique très riche [53], [54].

Par ailleurs, il possède la même structure cristalline que celle du graphène avec un paramètre de maille quasiment identique. La conductivité thermique du h-BN liée à la relation de

dispersion des phonons, reste une de plus élevée à ce jour, comme pour le graphène. La différence principale entre ces deux systèmes réside dans le fait que le h-BN est un très bon isolant, tandis que le graphène est un excellent conducteur. Pour des épaisseurs supérieures à trois monocouches, le h-BN est un excellent diélectrique de grille, avec une tension de rupture de l'ordre de 0.7 V/nm, comparable au SiO_2 [26]. Ces caractéristiques font du h-BN un composant idéal pour des hétérostructures à base de graphène ou bien de matériaux 2D (MoS_2, $MoSe_2$, WSe_2…). De plus, pour des épaisseurs plus petites, h-BN se comporte comme une barrière tunnel [124]–[126].

Les propriétés électroniques et optiques du h-BN sont très peu connues jusqu'à présent dû à son caractère isolant. Il y a seulement quelques articles théoriques sur la structure de bande de la monocouche et des multicouches [62], [101], [103]. De récents calculs théoriques montrent que les propriétés du h-BN sous forme de monocouche sont différentes de celles du h-BN volumique, et la transition de l'un à l'autre se fait progressivement en fonction du nombre de feuillets dans les couches de h-BN. Cependant, les résultats expérimentaux sont rares et controversés en ce qui concerne les propriétés optiques et électroniques [102]. Au-delà de la monocouche, très peu de travaux existent dans la littérature, surtout en ce qui concerne la structure de bandes, la position du niveau de Fermi dans la bande interdite, ainsi que la détermination des masses effectives des électrons de valence.

Une des propriétés électroniques attestant de la qualité (électronique et structurelle) des couches de graphène est la mobilité électronique. Plus celle-ci est élevée, plus les électrons se déplacent aisément dans les couches et on peut alors atteindre des régimes de transport électronique tel que le transport balistique des électrons. La mobilité des électrons est généralement limitée par les interactions subies par les électrons au cours de leur parcours et donc très sensible aux défauts structuraux ou environnants. On obtient des valeurs de mobilité typique sur substrat SiO_2 proches de $\mu \sim 10\ 000\ cm^2/V/s$[5]. Par ailleurs, l'interaction électron-phonon va limiter intrinsèquement cette mobilité qui peut évoluer drastiquement avec la température en limitant les vibrations du cristal. Dans le cas du graphène, la faible interaction entre les électrons et les phonons devrait permettre d'obtenir des valeurs avoisinantes $\mu \sim 200\ 000\ cm^2/V/s$ à température ambiante et pour une densité électronique de $n \sim 10^{11}\ cm^{-2}$ [127](densité minimum typique obtenue en configuration transistor minimisant les interactions électrons-électrons). En limitant l'interaction du graphène avec son environnement, des monocouches de graphène suspendu ont démontré des mobilités $\mu \sim 100\ 000\ cm^2/V/s$ et $\mu \sim 1\ 000\ 000\ cm^2/V/s$ à température ambiante et à 4K respectivement [47],

[128], [129]. Néanmoins, l'étroite relation entre le graphène et le h-BN a permis ces dernières années d'atteindre des mobilités proches de $\mu \sim 100\ 000\ cm^2/V/s$ à température ambiante dans des dispositifs encapsulés[49]. Ici, le graphène est utilisé comme substrat idéal au profit de la mesure des propriétés électroniques du h-BN.

2.1 Préparation et caractérisation d'une hétérostructure graphène/h-BN

Les résultats présentés dans ce chapitre proviennent de deux types de sources de nitrure de bore hexagonal différentes, déposées sur du graphène/SiC(0001)

La première source provient de l'exfoliation mécanique de cristaux de nitrure de bore hexagonal (h-BN). Pour la seconde source de cristaux de h-BN, il s'agit d`une synthèse par la méthode des précurseurs moléculaires aux céramiques spécifiques (Polymer Derived Ceramics method). Les deux types de cristaux ont été caractérisés via différentes techniques de spectroscopie et microscopie et les résultats obtenus ont été comparés.

2.1.1 Graphène : un substrat de choix

Du fait du caractère isolant du h-BN, il est très difficile de faire des mesures de spectroscopie par photoémission sur plusieurs couches de h-BN. En effet, pour étudier par spectroscopie de rayon X les propriétés électroniques du h-BN, il est nécessaire de trouver une configuration où les charges photo-excités, quittant le matériau lors de la mesure par photoémission, puissent être renouvelées afin d'éviter des effets de charge durant la mesure. On peut trouver plusieurs travaux sur les propriétés électroniques d'un plan de h-BN/métal par photoémission de rayons X (XPS), photoémission de rayons X résolu en angle (ARPES) et spectroscopie de structure fine près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS) [104], [130]–[132]. Dans ce cas-là, le métal permet de renouveler les charges de la monocouche par effet tunnel. Pour le h-BN multicouches, le choix d'un substrat de graphène a été fait pour diverses raisons. Son intime relation structurelle avec le h-BN ainsi que ses propriétés de conduction remarquables font de lui le métal idéal pour ce type de mesure sur h-BN.

Les couches de graphène utilisées ont été obtenues par sublimation des atomes de silicium à la surface d'un substrat de carbure de silicium (SiC) dopé. Le substrat a été chauffé dans un four à atmosphère contrôlée. La croissance du graphène est effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, le substrat de SiC(0001) a été gravé sous un flux de dihydrogène (H_2) à une température de 1550°C afin d'obtenir des terrasses atomiques bien ordonnées. Ensuite, le SiC a été chauffé à 1000°C puis 1550°C sous une atmosphère d'argon (Ar) permettant une graphitisation de manière plus contrôlée. Lors de la croissance, le substrat de SiC va former des marches bien définies, observables sur les images optiques et les images topographiques en microscopie par force atomique Figure 2.1(a) et (b). L'apparition de ces marches est due à l'erreur d'alignement dans l'axe (0001) lors de la préparation du substrat qui, en chauffant, va créer des facettes orientées dans la direction cristalline et qui est généralement désaligné de quelques dixièmes de degré par rapport à la normale.

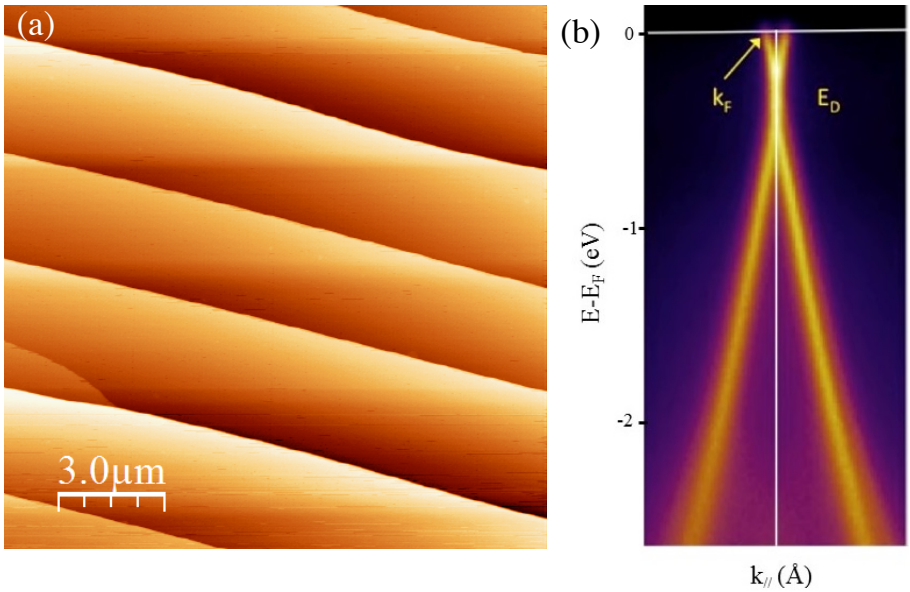

Figure 2.1 : *(a) Image topographique de la surface d'un graphène épitaxié sur SiC(0001). Le désalignement de la surface du substrat par rapport à la direction cristalline du SiC va créer des marches lors de la croissance du graphène. (b) Cartographie ARPES typique obtenu sur graphène épitaxié autour du point K dans la direction perpendiculaire à ΓK de la zone de Brillouin du graphène montrant un cône de Dirac légèrement dopé N.*

2.1.2 Processus de déposition des cristaux de h-BN

Pour les cristaux exfoliés, la déposition a été effectuée en utilisant toujours la même méthode de déposition par exfoliation mécanique (Figure 2.2) à l'aide d'un scotch bleu vendu dans le

commerce et fréquemment utilisé en environnement salle blanche (SB). Cette méthode commence par l'amincissement des cristaux en déposant les cristaux sur le scotch SB Figure 2.2(a) puis en repliant le scotch sur lui-même Figure 2.2(b). Cette étape, répétée 5 fois, permet de répartir les cristaux sur le scotch et de les amincir. Une observation au microscope sur le scotch est alors effectuée pour rendre compte de la répartition des cristaux et de leurs dimensions afin de choisir la zone optimale pour la déposition. Celle-ci s'effectue en déposant le scotch sur le substrat de graphène et en aplatissant le scotch avec la partie plate d'un bâtonnet ouaté de forme conique afin d'appliquer une force uniformément répartie sur le scotch. Le scotch est alors décollé délicatement par un bord, de façon continue. Afin de s'assurer de la propreté de l'interface, une seule étape de déposition est réalisée par échantillon.

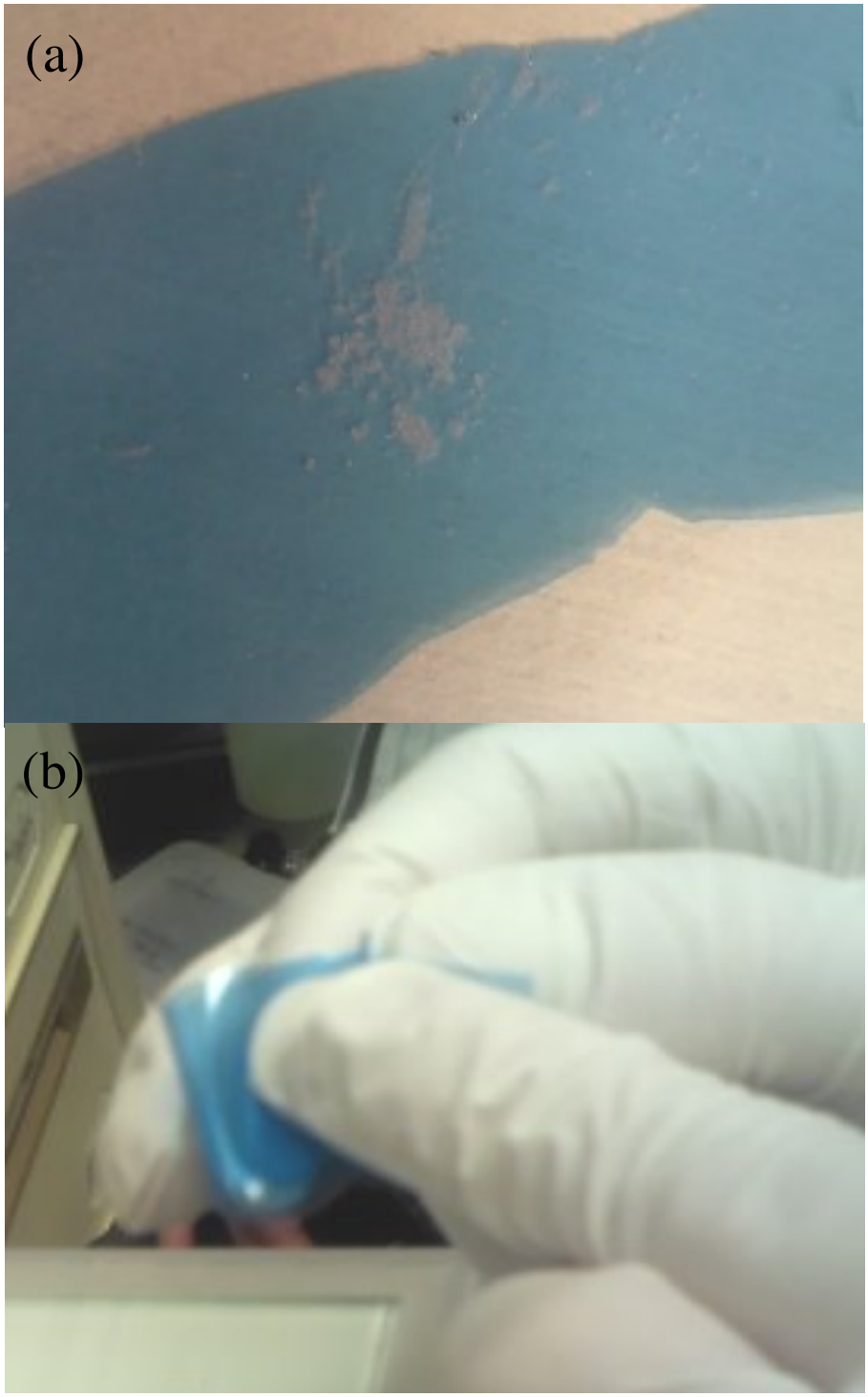

Figure 2.2 : *Images optiques du procédé d'exfoliation mécanique de cristaux de nitrure de bore hexagonal. Le processus consiste à déposer la poudre de cristaux de h-BN sur un scotch adhésif (a) puis d'effectuer un amincissement des cristaux en repliant le scotch sur lui-même à plusieurs reprises (b).*

Statistiquement, les échantillons obtenus à partir de la poudre cosmétique ne dépassent pas 20 microns Figure 2.3(a) tandis que pour les cristaux commerciaux, les dimensions typiques obtenues sont entre 50 et 100 microns Figure 2.3(b).

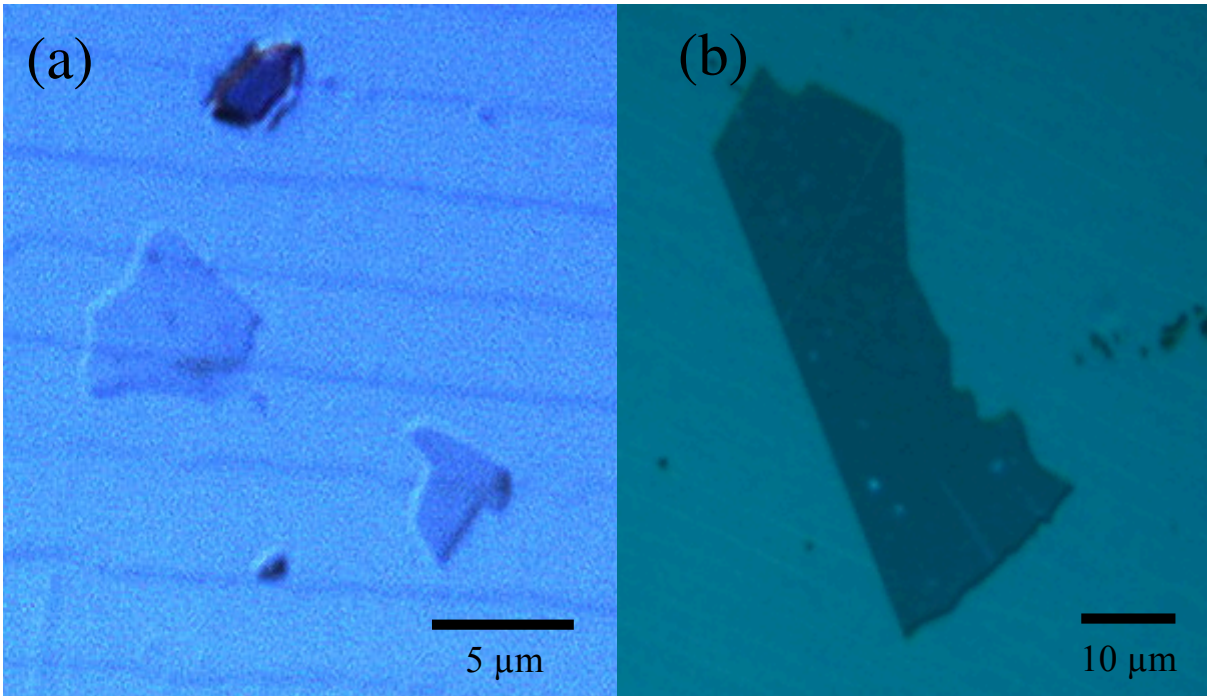

Figure 2.3 : *Images optiques de cristaux de nitrure de bore hexagonal exfoliés mécaniquement à la surface de graphène/SiC. Les cristaux obtenus à partir de poudre cosmétique (a) ont montré des dimensions latérales typiques de 20 µm tandis que les cristaux commercialisés (b) ont des dimensions typiques de 50 à 100 µm.*

Les cristaux de h-BN obtenu par voie chimique ont été synthétisés en ajoutant des microcristaux de nitrure de lithium (Li_3N) à une solution de polyborazylène (PBN). Cela permet de cristalliser le h-BN à des températures aussi basses que 1200°C. Les cristaux ainsi obtenus sont ensuite dispersés dans de l'éthanol en faible concentration afin d'éviter l'agglomération de cristaux et mieux contrôler sa déposition. La déposition se fait en versant quelques gouttes de la solution sur le graphène épitaxié après la croissance. Les cristaux ainsi obtenus sont d'épaisseurs variables, avec des dimensions latérales typiques de quelques micromètres.

2.1.3 Etude vibrationnelle par spectroscopie micro-Raman

Une observation au microscope optique couplée à une étude en spectroscopie Raman permet de localiser les cristaux de h-BN et d'étudier leurs propriétés vibrationnelles et électroniques en fonction de l'épaisseur. En effet, le h-BN possède une signature vibrationnelle Raman avec un décalage en fréquence de l'ordre de 1365 cm^{-1}. Ce pic nommé E_{2g} est relié aux vibrations des atomes de bore et d'azote dans le plan des feuillets de h-BN dont l'intensité dépend du nombre de couches. Par ailleurs, l'épaisseur à mi-hauteur de ce pic permet de comparer la qualité structurelle et la quantité de défauts des couches de h-BN de manière qualitative[133].

La Figure 2.4 présente une comparaison des spectres micro-Raman de deux types d'échantillons de h-BN obtenus par dispersion avec les échantillons obtenus par exfoliation. On constate sur la Figure 2.4(a) la présence des pics caractéristiques d'un graphène épitaxié avec la signature du pic D à 1275 cm^{-1}, le pic 2D vers 2800 cm^{-1} ainsi que la contribution du SiC. Pour chaque type de déposition, l'apparition d'un pic à 1365 cm^{-1} confirme la présence de h-BN cristallin. Le pic 2D dont la position est sensible aux fluctuations de dopage, reste fixe après chaque déposition confirmant la faible interaction électronique entre les deux matériaux. De manière générale, la déposition du h-BN par exfoliation présente des cristaux de dimension plus grande que ceux obtenus par voie chimique, comme indiquée par l'intensité plus faible du pic E_{2g}[134] dans la Figure 2.4 (a) pour ces derniers. Par ailleurs, la Figure 2.4(b) présente ces pics en intensité normalisés afin de comparer les largeurs à mi-hauteur respectives. On constate des largeurs à mi-hauteur lmh = 13 cm^{-1} pour les cristaux dispersé et 8 cm^{-1} pour le h-BN exfoliés. Cette quantité atteste de la qualité structurelle du h-BN en quantifiant l'homogénéité des vibrations entre atomes de bore et d'azote dans le plan du feuillet de h-BN. Un élargissement de ce pic provient généralement d'une modification de l'environnement des atomes tel que l'ajout d'une autre espèce ou bien l'absence d'atomes de bore ou d'azote.

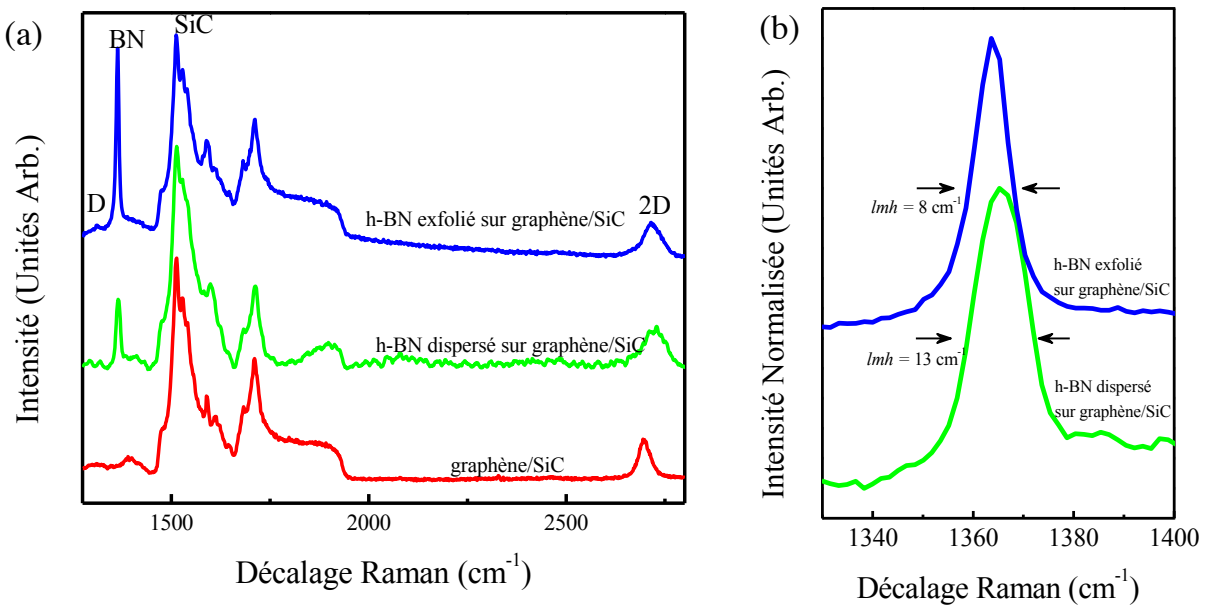

Figure 2.4 : *(a) Comparaison de spectre micro-Raman effectué sur le graphène/SiC (courbe rouge), sur h-BN obtenu par voie chimique et dispersé, et sur le graphène/SiC (courbe verte) et sur du h-BN déposé mécaniquement sur graphène/SiC (courbe bleue). (b) Comparaison des contributions du mode E_{2g} du h-BN dans le cas de cristaux obtenus par voie chimique et dispersés, et sur le graphène/SiC (courbe verte) et pour des cristaux déposés mécaniquement sur graphène/SiC (courbe bleue).*

Pour évaluer l'homogénéité de nos échantillons de h-BN exfolié, des cartographies spatiales ont été réalisées Figure 2.5(a) et (b) pour chaque source de cristaux. L'ensemble des points de ces cartographies a été obtenu à partir d'un spectre Raman pris à une position différente sur la zone étudiée dans la gamme de décalage Raman 1300-2800 cm^{-1}. Une analyse du pic E_{2g} en ajustant par itération une Lorentzienne aux courbes permet d'obtenir des images de l'échantillon montrant les valeurs de la largeur à mi-hauteur *lmh* du pic pour chaque position. La Figure 2.5(a) présente une cartographie de l'épaisseur du pic E_{2g} dans une zone de 8,3 x 7,3 μm^2 pour les cristaux de h-BN obtenus par voie chimique puis déposés sur graphène/SiC. On constate des variations d'épaisseur entre 10 et 20 cm^{-1} et des domaines continus inférieurs 10 µm. La cartographie Figure 2.5(b) montre les variations d'épaisseur du pic E_{2g} sur un cristal de h-BN exfolié avec des variations comprises entre 8 et 9,5 cm^{-1} indiquant une meilleure homogénéité des cristaux exfoliés comparée aux cristaux obtenus par voie chimique.

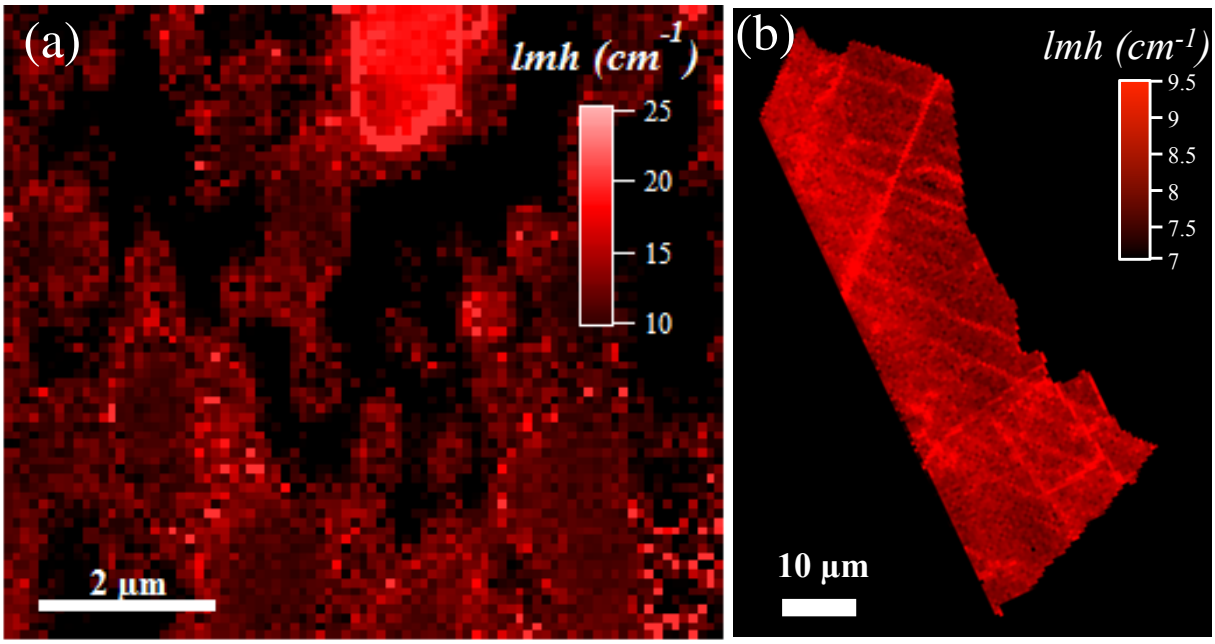

Figure 2.5 : *Spectres micro-Raman du pic vibrationnel E^1_{2g} du nitrure de bore hexagonal (a) et image représentant la répartition de l'épaisseur de ce pic sur l'ensemble du cristal exfolié (b).*

La qualité des cristaux obtenus par différentes sources a été étudiée par spectroscopie Raman permettant une classification des sources par leur réponse vibrationnelle et leur homogénéité spatiale. Une étude locale de l'ordre cristallin des cristaux est ensuite présentée à l'aide de mesures en microscopie électronique en transmission.

2.1.4 Propriétés de l'interface h-BN-Graphène

Une étude en microscopie électronique en transmission (TEM) a été réalisée afin d'étudier l'interface locale entre les cristaux de h-BN et le graphène sous-jacent. Les cristaux déposés par voie chimique ont été observés en microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) où l'on constate que les couches de graphène obtenues sont continues même en présence des marches du substrat SiC (Figure 2.6). On peut également constater que les couches de h-BN déposées sont également continues et composées de plusieurs plans ordonnés. Les cristaux de h-BN sont donc multicouches. L'orientation relative entre les plans du graphène et du h-BN est généralement aléatoire sans préférence pour l'alignement des axes

cristallographiques. Par ailleurs, on observe majoritairement que les plans de h-BN sont positionnés sur le graphène à une distance mesurée de 3,44 ± 0,02 A^{-1} qui est en accord avec une interaction de van der Waals entre les deux matériaux[135]. Par ailleurs, on observe l'absence de contaminants à l'interface entre le h-BN et le graphène qui assure une interface abrupte de cette hétérostructure à l'échelle atomique.

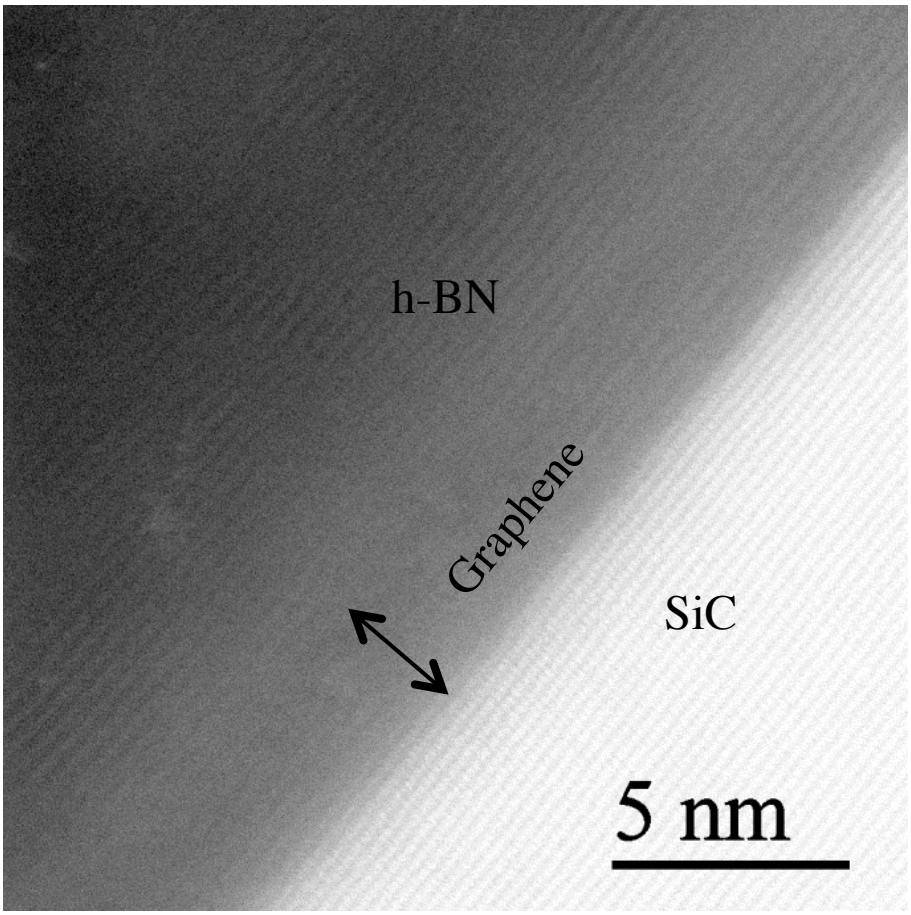

Figure 2.6 : *Image haute résolution de microscopie électronique à balayage par transmission d'une hétérostructure h-BN/Graphène obtenue par déposition de h-BN obtenu par voie chimique à la surface de graphène épitaxié sur SiC.*

2.1.5 Etude topographique

Pour confirmer l'épaisseur et la rugosité des cristaux étudiés, des images topographiques ont été réalisées sur les échantillons à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Une

image AFM ainsi qu'un profil topographique de l'échantillon utilisé dans les paragraphes ci-après est présenté en Figure 2.7(a) et (b). Cette image topographique permet en effet d'observer les défauts structurels de surface telle que la rugosité à l'échelle de quelques dixièmes de nanomètres. Grâce à ces mesures topographiques donnant une épaisseur d'environ 70 ± 0,5 nm, on peut estimer le nombre de couches de h-BN présentes dans notre échantillon à 210 en prenant en compte l'espacement entre deux plans de h-BN (c/2 = 3,3 Å).

On peut observer sur notre échantillon des plis traversant le cristal de part en part qui sont principalement dus à l'exfoliation mécanique et aux propriétés des couches lamellaires sujettes aux forces de van der Waals qui permettent ce type d'auto recouvrement. Ces plissures se traduisent par une augmentation locale de la hauteur mesurée en AFM (Figure 2.7(a)) ainsi que de l'intensité Raman mesurée (Figure 2.5(b)). Un autre détail important observé sur les images en microscopie optique en spectroscopie Raman et sur les images AFM est la présence de marches. Ces marches provenant du substrat de SiC sont formées lors de la croissance du graphène. Le fait de pouvoir observer ces marches à travers un cristal de h-BN d'environ 70 nm d'épaisseur sur une image topographique nous indique que celui-ci se conforme de façon remarquable à la morphologie du substrat et que l'interface h-BN-graphène possède une très faible quantité de contaminants.

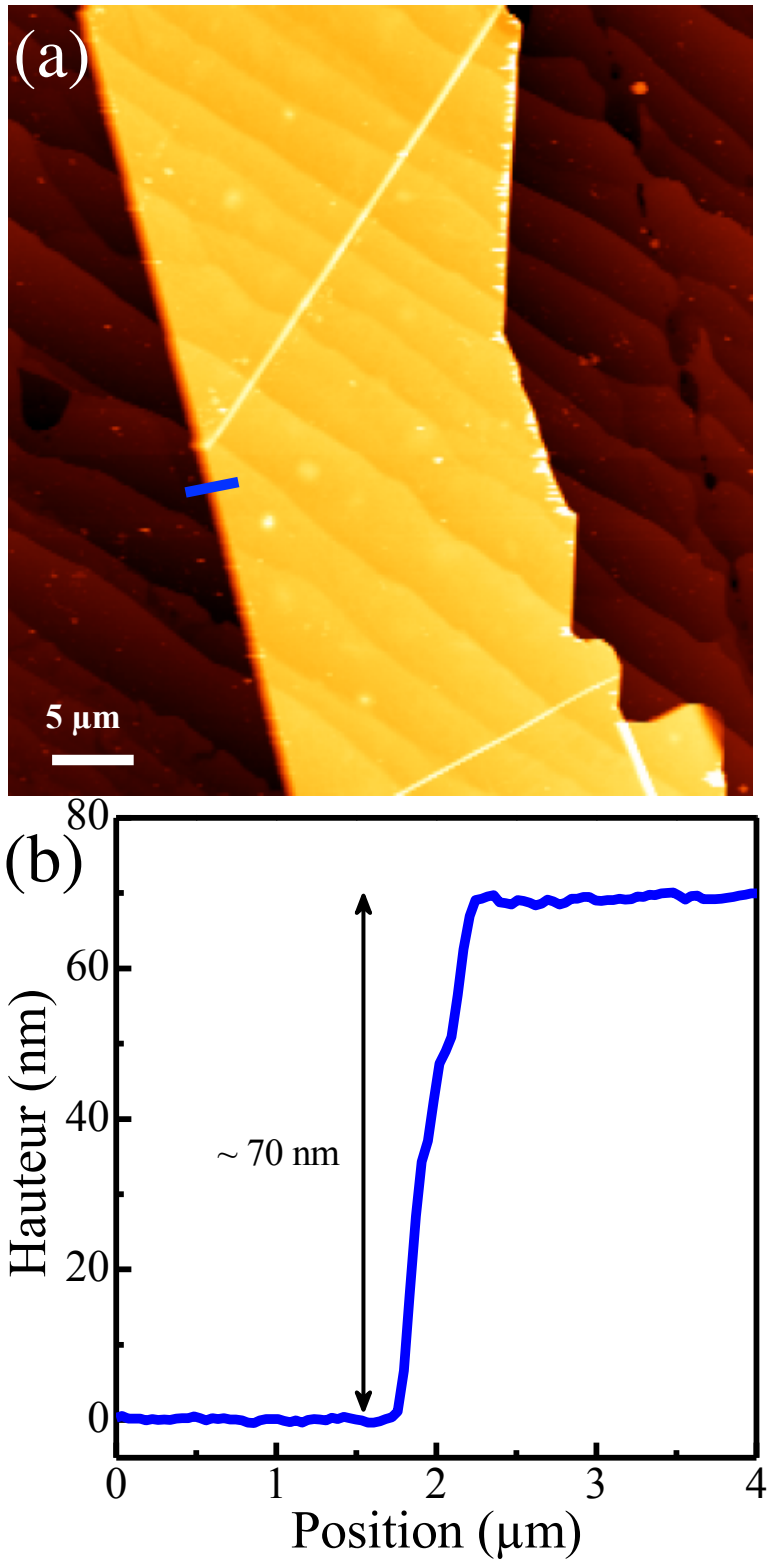

Figure 2.7 : *Image (a) et profil (b) topographique d'un cristal de h-BN déposé sur graphène épitaxié par microscopie par force atomique. Le profil (b) est extrait le long de la ligne bleue sur l'image topographique (a).*

Ces études microscopiques et vibrationnelles permettent de classer les sources et méthodes de déposition en fonction des épaisseurs, dimensions latérales et qualité vibrationnelle des cristaux de h-BN. La réalisation d'hétérostructure par voie chimique produit une grande quantité de cristaux de petites dimensions (Figure 2.5(b)) et d'épaisseur variable tandis que l'exfoliation mécanique présente une densité de cristaux plus petite mais de dimensions latérales plus grandes et une signature vibrationnelle présentant une meilleure qualité structurelle. Une étude via spectroscopie de photoémission X (XPS) et spectroscopie de structure fine près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS), permettant de confirmer l'environnement chimique des cristaux, est réalisée dans la prochaine partie afin de confirmer la qualité et l'homogénéité des différentes sources de h-BN, chimiques et exfoliés. Parmi les deux sources de cristaux exfoliés, seul les cristaux provenant de la société spécialisée dans la vente de matériaux 2D seront étudiés par la suite du aux dimensions réduites de cristaux obtenus à partir de la poudre cosmétiques par rapport à la dimension de la sonde X utilisée.

2.2 Etude structurelle du h-BN

La spectroscopie des niveaux de cœur en photoémission par rayon X (XPS) des cristaux de h-BN synthétisés par voie chimique et exfoliés à partir de cristaux commerciaux sont comparés dans cette partie, afin d'établir l'environnement chimique au voisinage des atomes présents dans chaque cristal de h-BN aussi bien qu'à l'interface avec le graphène dans la formation de l'hétérostructure.

2.2.1 Signature de défauts à l'échelle locale

Etude de cristaux obtenus par voie chimique

Dans un premier temps, des mesures XPS sur une large gamme d'énergie, en utilisant une énergie de photon hν = 825 eV, ont été effectuées afin de connaître les espèces chimiques présentes dans ces cristaux obtenus par voies chimiques (Figure 2.8). On peut constater que l'intensité des pics C 1s, Si 2s et Si 2p n'a pas été affectée par la déposition du h-BN dont la présence est confirmée par les niveaux de cœurs B 1s et N 1s. L'augmentation du pic O 1s

peut s'expliquer par la présence d'oxygène à la surface du h-BN en adsorbant ou bien lié comme contaminant aux couches de h-BN lors du processus de fabrication.

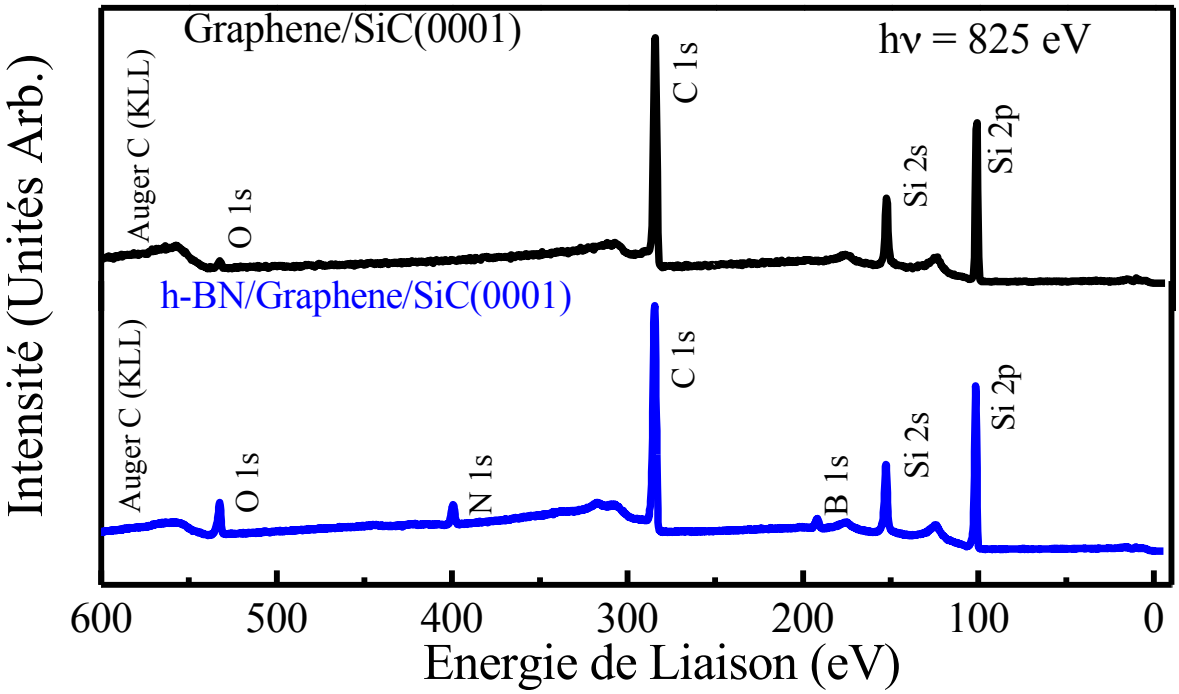

Figure 2.8 : *Spectre de photoémission par rayon X obtenu à une énergie de faisceau hν= 825 eV obtenu sur le graphène (ligne noire) et sur le cristal de h-BN déposé sur le graphène (ligne bleue).*

Afin de connaître de façon précise l'environnement chimique des espèces présentes, des mesures en haute résolution spectrale des niveaux de cœur C 1s, Si 2p, B 1s et N 1s ont été réalisées (Figure 2.9(a-d)). Les spectres ont été analysés par une procédure d'ajustement itératif. Le comportement des espèces chimiques en fonction de la profondeur a été analysé en variant l'énergie du faisceau incident (hν = 510 eV and 825 eV) et ainsi variant la sensibilité surfacique et volumique.

La dé-convolution du spectre de C 1s (Figure 2.9(a)) est celle attendue pour un graphène épitaxial sur SiC(0001) avec les trois contributions suivantes : le SiC à 283,6 eV, la couche de graphène (G) à 284,6 eV et la couche d'interface (CI) à 285,3 eV. La présence de liaisons C-B, C-N ou C-O aurait donné des contributions au pics C 1s à énergie de liaisons (EL) plus élevées et situés respectivement à 283,2 eV[136], [137], 286,5 eV[138] et 286,2 eV[139].

Cela confirme l'absence d'oxydation du graphène ou du SiC lors de la déposition du h-BN. Par ailleurs cela permet de confirmer par une méthode microscopique à l'échelle de la taille du faisceau (100 x 100 microns^2), l'absence de liaisons chimiques entre l'h-BN et le graphène et donc la réalisation d'hétérostructure de van der Waals.

Le doublet Si 2p a été reconstruit avec un ratio $2p_{1/2}$:$2p_{3/2}$ de 0,5 et une séparation de spin de 0,6 eV [140] (Figure 2.9(b)). La contribution principale est située à 101,5 eV. L'épaulement situé à 102,1 eV est attribué à la couche d'interface qui est couplée au substrat de SiC via des liaisons Si-C. La composante à 100,9 eV est attribuée à la présence d'agglomérations de Si lorsque les liaisons Si-C ont été cassées lors de la graphitisation [68], [141]. On n'observe également aucune contribution de liaisons oxygène type Si-O [139] ou d'azote Si-N-C (101,9 eV [138]) ce qui confirme encore l'absence de contamination ou d'inter-diffusion à l'interface du h-BN et du graphène.

Les spectres du B 1s et N 1s ont été ajustés itérativement à l'aide de trois gaussiennes (Figure 2.9(c) et (d)). La principale composante du niveau de cœur B 1s est située à une EL de 191 eV et celle du niveau de cœur N 1s à 398,6 eV. Ces contributions, dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1,4 eV, sont attribués à un environnement composé de liaisons B-N observées par ailleurs pour du h-BN volumique [142]–[145].

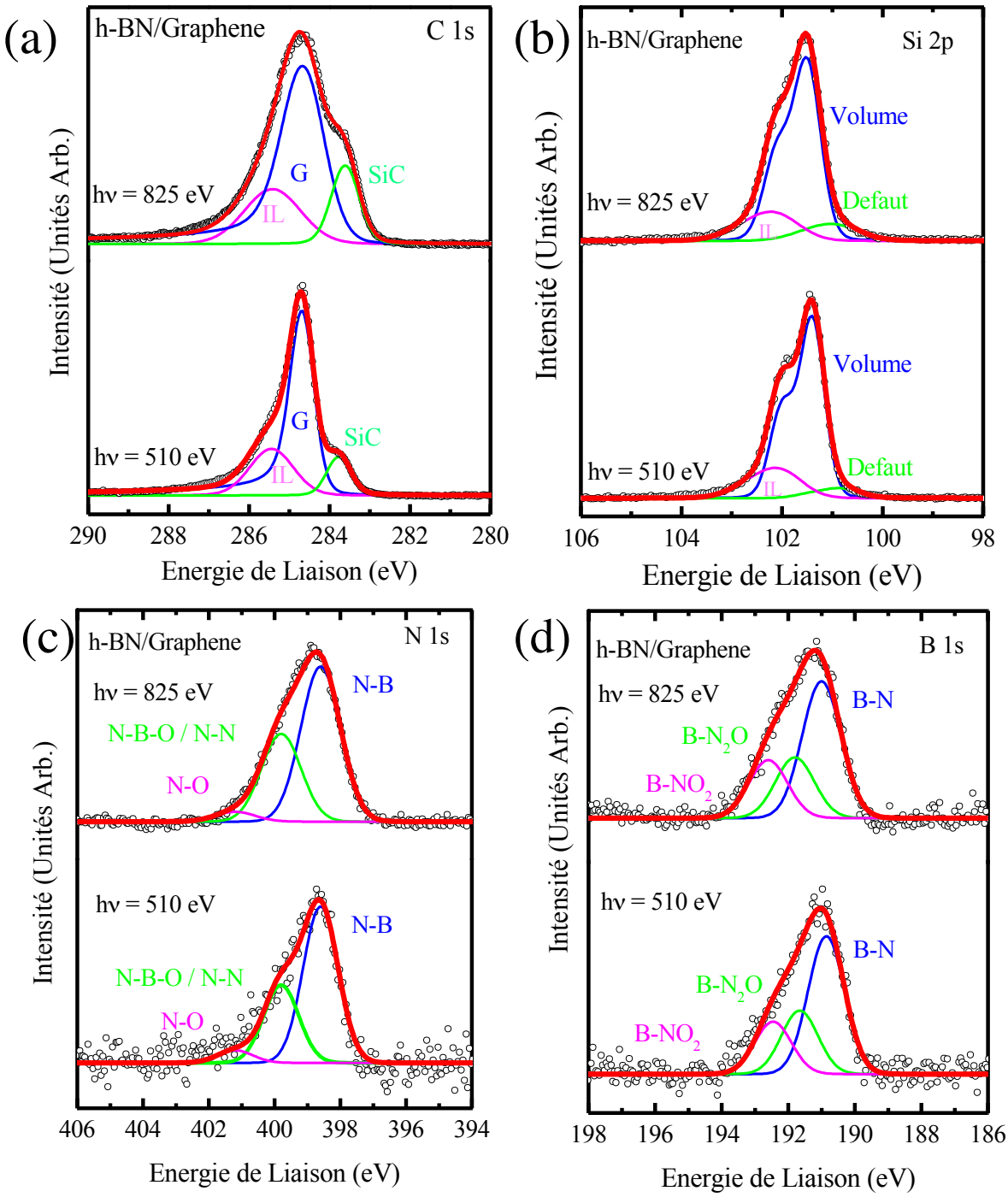

Figure 2.9 : *Spectres hautement résolus de photoémission par rayons X obtenus sur cristaux de h-BN obtenus par voie chimique et déposés à la surface de graphène épitaxié sur SiC autour des pics de niveaux de cœur N 1s (a) et B 1s (b) à l'énergie de faisceau hν = 825 eV (courbes du haut) et hν = 510 eV (courbes du bas).*

Par ailleurs, les bords de cristaux sont susceptibles de présenter une plus forte densité de défauts et serait donc des sites préférentiels pour les adsorbants (*e.g.* oxygène…). En

considérant les récents calculs de Orellana *et. al.* [146], les défauts les plus stables du h-BN seraient des atomes d'azote interstitiels et des atomes d'azotes manquants. Les atomes interstitiels d'azote se lient préférablement avec d'autres atomes d'azotes formant ainsi des liaisons N-N. La substitution d'un atome d'azote par un atome d'oxygène est plus favorable que la substitution par un atome de bore, compte tenu de la plus faible différence d'électronégativité entre l'azote et l'oxygène. Le modèle de déplacement chimique de niveau de cœur proposé par Caretti *et al.* [147], qui considère seulement les effets d'états initiaux et la différence en électronégativité, propose, dans le cas de la substitution des atomes d`azote par des atomes d`oxygène, un déplacement de niveau de cœur linéaire en énergie avec l'augmentation du dégrée d`oxydation (i.e. ~ +0.8 eV vers les hautes énergies de liaison pour chaque atome d'oxygène). En suivant ce modèle, on peut attribuer les contributions situées aux EL ~191.8eV and 192.6eV dans le spectre B 1s aux liaisons B-N_2-O et B-N-O_2 respectivement (où un ou deux atomes d'azotes sont remplacés par un ou deux oxygènes). Dans le spectre N 1s, les composantes aux EL ~ 399.8 eV et ~401.2 eV sont attribuées aux liaisons O-B-N ou N-N et N-O respectivement [147].

Une étude en absorption des rayons X est présentée Figure 2.10(a) au seuil K du bore et Figure 2.10(b) au seuil K de l'azote dans plusieurs orientations relatives entre la polarisation du faisceau incident et la normale à l'échantillon. Pour chaque orientation, la même signature excitonique est présente. Dans le seuil K du bore, on constate la présence de plusieurs contributions dont la transition caractéristique ($1s \rightarrow \pi^*$) à ~192.0eV. Cette réponse est la signature typique d'un atome B en configuration, c'est à dire d'un environnement B-N_3 [147]. On constate également la présence des pics excitoniques ($1s \rightarrow \sigma^*$) à ~198.2 eV and ~199.5 eV qui sont généralement observés pour du h-BN. En plus de ces pics, on observe deux autres pics excitoniques π^* à ~192.7 eV et ~193.3 eV. Ces pics nommés α et β sont attribués à des absences d'azote dans l'environnement de certains atomes de bore pouvant être rempli par d'autres espèces telles que l'oxygène ou le carbone. Dans notre cas, seule la présence d'oxygène a pu être identifiée donnant lieu à des contributions B-N_2-O et B-NO_2, dans les spectres XPS. Les pics α et β sont alors identifiés aux substitutions d'azote par l'oxygène dans des liaisons B-N_2-O et B-NO_2 respectivement.

Les spectres au seuil K de l'azote montrent un pic excitonique de transition ($1s \rightarrow \pi^*$) centré en ~401.5eV et deux transitions ($1s \rightarrow \sigma^*$) à ~405.8 eV and ~408.1 eV, comme attendu pour des cristaux de h-BN multicouches [147].

Concernant l'orientation des cristaux de h-BN sur le graphène, on constate que la majorité des cristaux sont alignés aléatoirement comme observé dans les mesures HRTEM. En effet, la présence notable de la transition (1*s* → π*) au seuil K du bore en condition d'incidence normal (θ = 85°) suggère la présence plusieurs orientations différentes entre les cristaux de h-BN par rapport à la normale.

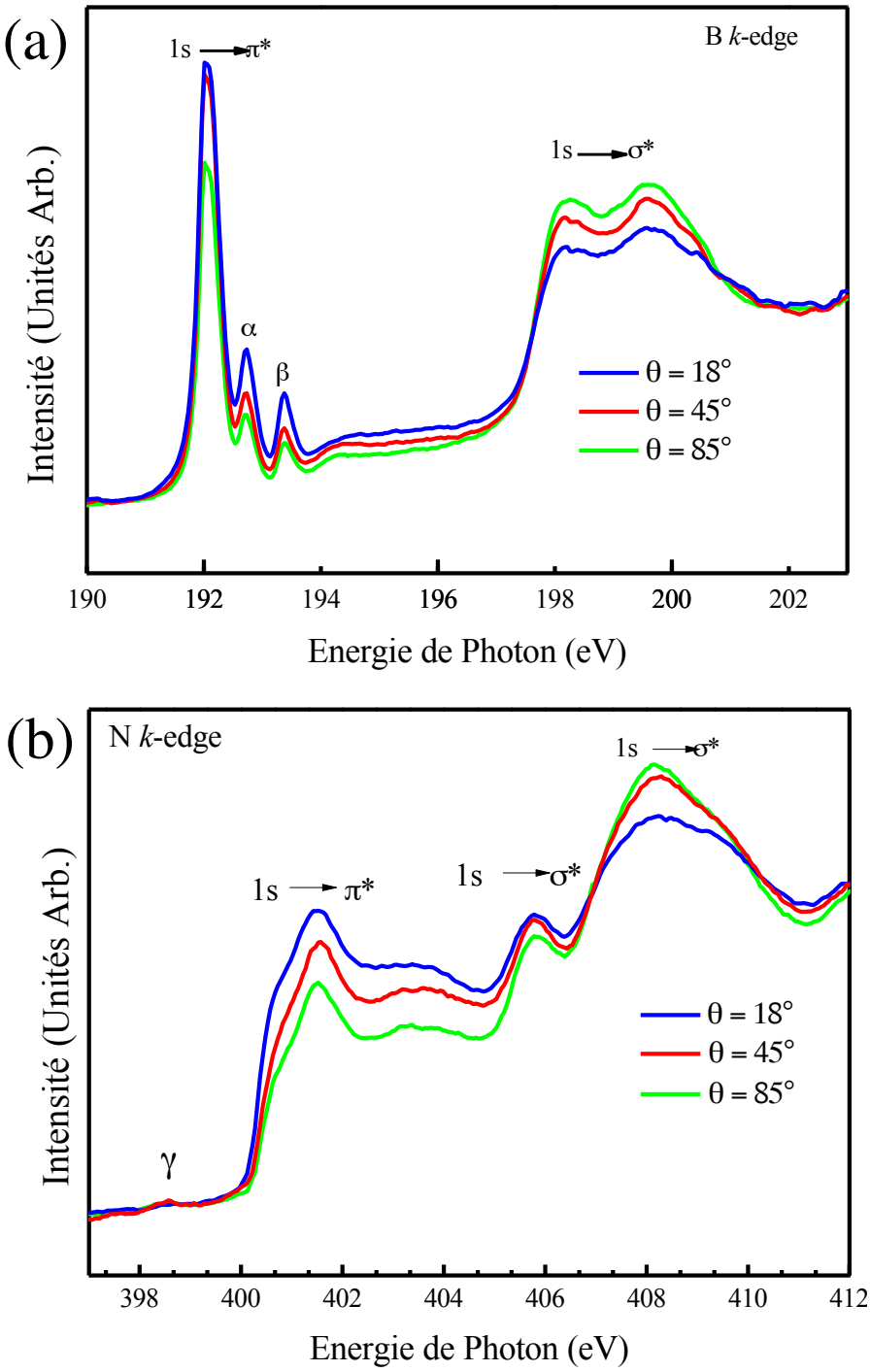

Figure 2.10: *Signal d'absorption partiel du seuil K du bore (a) et de l'azote (b) obtenu pour trois angles différents.*

Les cristaux de h-BN obtenus par voie chimique puis déposés sur graphène ont été mesurés par spectroscopie de photoémission. Les contributions du bore, de l'azote et du carbone ont été observées avec la présence non négligeable d'oxygène. Des liaisons avec l'oxygène du type B-N_2-O et B-NO_2 ont pu être identifiées en spectroscopie de niveaux de cœur situées, a priori, aux bords du h-BN. La présence de plusieurs orientations cristallines, mesurées en absorption NEXAFS, a pu être détectée, signature d'un désordre apparent dans les cristaux.

Etude de cristaux exfoliés

Les propriétés de h-BN exfolié ont été sondées par des mesures de photoémission par rayon X (XPS) sur une large gamme d'énergie (Figure 2.11). Dans ces spectres pris à une énergie de photon de hv = 820 eV, les contributions des électrons provenant des niveaux de cœur B 1s, N 1s, Si 2p, C 1s, O 1s sont notées. L'intensité du pic O 1s indique une faible quantité d'oxygène dans le système, suggérant une bonne qualité de transfert limitant la présence de contaminants naturels. La présence des contributions du Si et du C provient exclusivement de la région autour du cristal de h-BN. En effet, les photoélectrons arrachés au graphène et au SiC dans la région sous le h-BN ne peuvent être détectés puisque le libre parcours moyen des électrons ne leur permet pas de sortir du système vue l'épaisseur du cristal (Figure 2.7). Les dimensions du faisceau (100 x 100 μm^2) utilisé dans cette mesure sont supérieures aux dimensions du cristal (environ 60x20 μm^2 voir Figure 2.3(b)) et donc les contributions du h-BN et du substrat environnant sont observées.

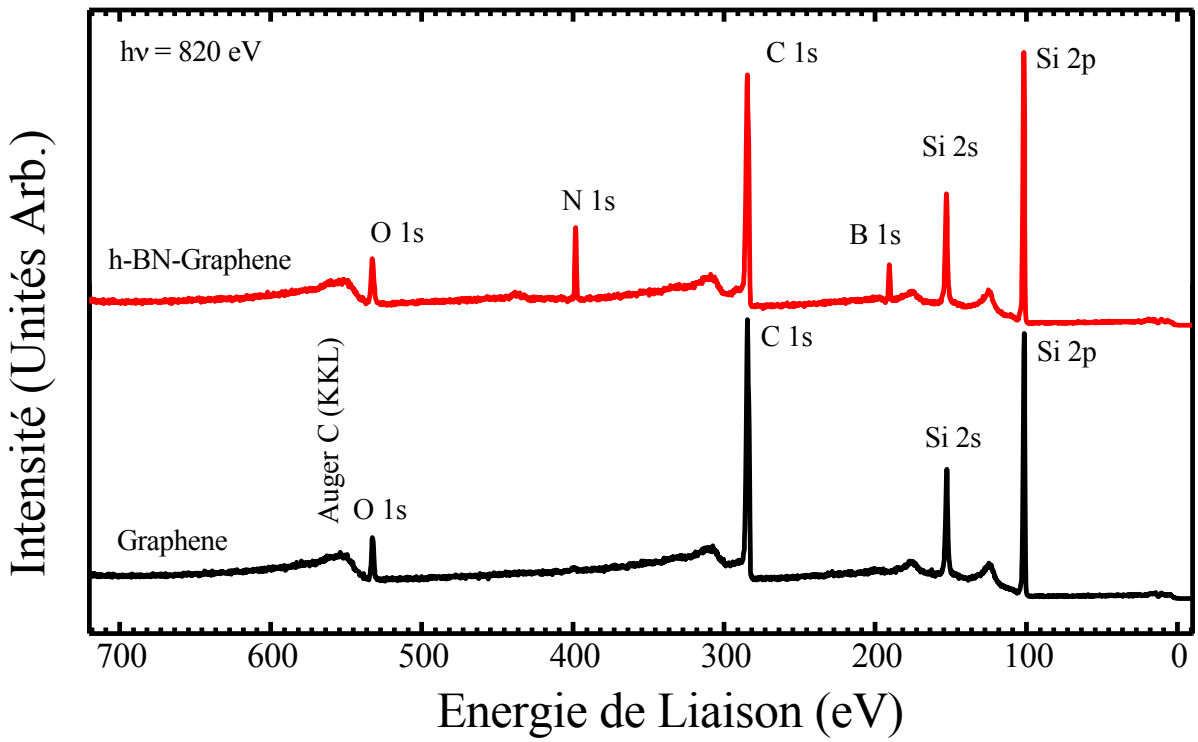

Figure 2.11 : *Spectre de photoémission par rayon X obtenu à une énergie de faisceau hν= 825 eV pour le substrat de graphène/SiC (ligne noir) et pour le cristal de h-BN déposé mécaniquement sur le graphène/SiC (ligne rouge)*

Dans le cas des échantillons exfoliés, le principal environnement chimique observé correspond aux liaisons B-N d'une structure hexagonale [89], [143], [148]–[151] indiquée par la présence des deux pics à énergie de liaison EL = 190,7 et 398,1 eV pour les niveaux de cœur B 1s et N 1s respectivement (Figure 2.12(a) et (b)). Le spectre de dé-convolution du pic N 1s possède une composante à un décalage de 1,4 eV vers les énergies de liaison supérieures, correspondant à un défaut interstitiel d'azote où des paires N-N sont formées [146], [152].

Pour le pic B 1s, une contribution à plus grande EL par rapport au pic principal (~191,2 eV) est observée. La position en énergie de liaison de cette composante nous permet d'éliminer une possible contamination en oxygène de ce type de cristaux. En effet, comme on a vu dans le paragraphe 3.2.1a, les liaisons avec des défauts interstitiels d'azote ou la présence d'oxygène d'oxygène (B-N_2-O ou B-N-O_2), donnent lieu à des signatures en énergie de liaison possédant à des décalage respectivement de +0,8 et +1,6 eV par rapport au pic principal [146], [152]. Dans notre cas, cette contribution d'environ 20% de l'intensité totale

est décalée de +0,5 eV et peut être attribuée à une déformation local du cristal autour de certains atomes de bore favorisant une configuration pyramidale en hybridation sp^3 au lieu de la configuration planaire d'hybridation sp^2 [153]. Ce type de défaut peut également être provoqué par la présence de fautes d'empilement entre les différents plans de h-BN.

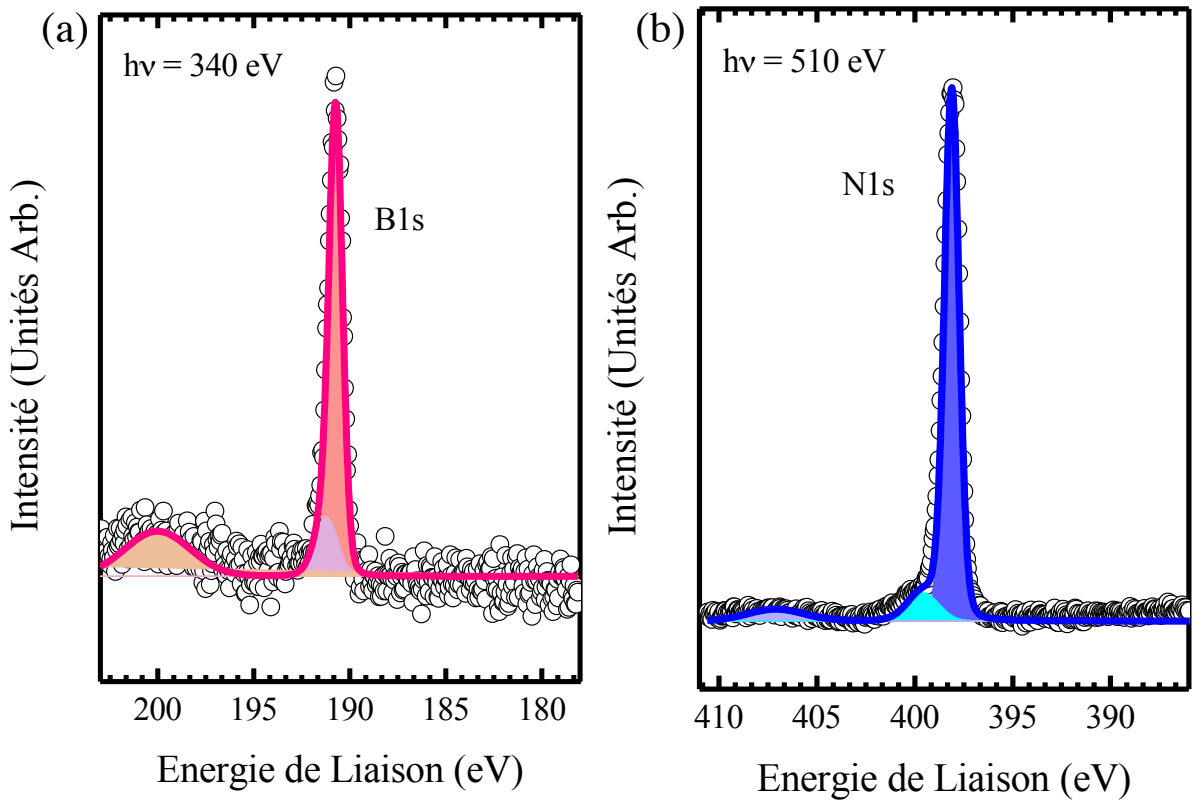

Figure 2.12 : *Spectres hautement résolus de photoémission par rayons X obtenus sur un cristal de h-BN mécaniquement exfolié à la surface de graphène épitaxié sur SiC autour des pics de niveaux de cœur N 1s (a) et B 1s (b) aux énergies de faisceau hν = 510 pour le pic N 1s et hν = 340 pour le pic B 1s.*

La largeur à mi-hauteur *lmh* des pics de photoémission donne une indication sur l'ordre cristallin au sein du matériau. En comparant cette largeur pour chaque source, on constate une *lmh* = 1,4 eV pour les cristaux obtenus par voie chimique et *lmh* = 0,9 eV pour les cristaux exfoliés. Cela suggère encore une qualité structurelle plus importante pour les cristaux exfoliés.

La spectroscopie de niveaux de cœur en photoémission par rayon X a permis de confirmer la présence de défauts dans les cristaux de h-BN de chaque source. Les cristaux obtenus par voie

chimique ont montré une grande quantité de liaisons impliquant des atomes d'oxygène attribués à l'oxydation des couches de h-BN lors du processus de synthèse ou de transfert de celles-ci. L'exfoliation de cristaux commerciaux n'a montré aucune trace d'espèces chimiques inattendues attestant de leur qualité chimique. Cependant, la contribution de défauts structuraux locaux tels que la présence d'azotes interstitiels ainsi que la signature d'atomes de bores en configuration sp^3 ont pu être identifiés. Cette étude corrobore les résultats obtenus par spectroscopie Raman confirmant la qualité structurelle supérieure des cristaux exfoliés comparée aux cristaux dispersés.

Bien que la déposition par voie chimique offre certains avantages de préparation et de statistiques (nombres de cristaux par déposition), l'exfoliation mécanique de cristaux de h-BN est la méthode permettant d'obtenir des cristaux de très haute qualité sur de larges domaines. Elle reste encore la méthode la plus répandue afin de l'utiliser comme substrat ou comme diélectrique dans l'étude des matériaux bidimensionnels [26], [49], [51], [154]–[159]. Pour la suite de ces travaux, nous allons présenter les résultats obtenus sur des couches exfoliées. En particulier, grâce à la spectroscopie d'absorption X, les états électroniques inoccupés du h-BN ont été sondés, permettant d'obtenir des informations complémentaires concernant la structure intra- et inter-feuillets.

2.2.2 Fautes d'empilements dans les multicouches de h-BN exfoliés

La spectroscopie NEXAFS sonde les états électroniques inoccupés, modulés par la probabilité de transition, comme expliqué dans le paragraphe 1.4.2, et permet d'obtenir des informations complémentaires concernant l'environnement chimique au sein du matériau mais également d'avoir des informations sur les orientations spatiales des différentes liaisons chimiques qui le composent. En utilisant une source de rayon X synchrotron linéairement polarisé, il est possible d'explorer les énergies et les probabilités de transition dipolaires. Les mesures de spectres NEXAFS présentés dans cette partie ont été effectuées pour différents angles θ formés entre le faisceau incident et la surface ou de façon équivalente, entre la direction de polarisation $\vec{E}$ et la normale à la surface $\vec{n}$ (Figure 2.13).

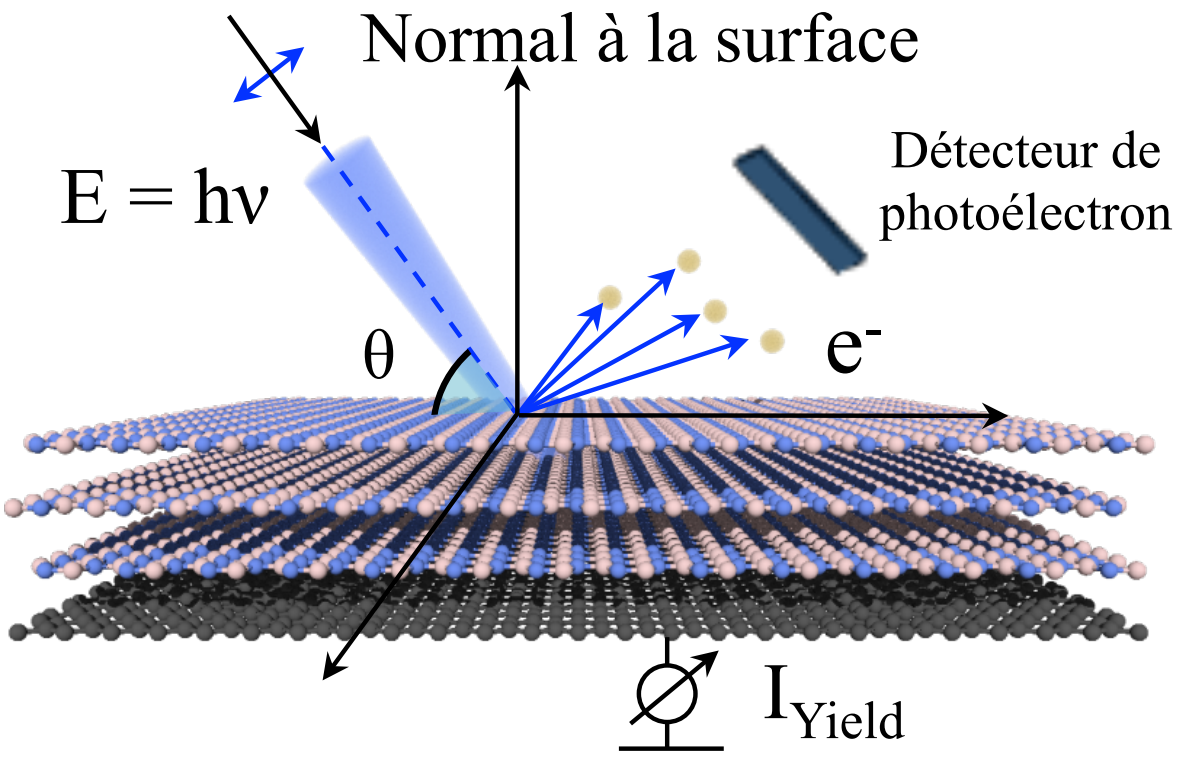

Figure 2.13 : *Schéma représentant le processus d'absorption de rayons X où l'angle θ défini l'angle entre la direction de polarisation linéaire du faisceau incident et la normale à la surface ou, ici de façon équivalente, entre l'angle entre le flux incident et la surface.*

Etude des états vides du h-BN multi-feuillets par absorption de rayon X

La structure cristalline des matériaux bidimensionnels *via* leur caractère 2D permet d'identifier facilement les contributions des orbitales dont l'extension spatiale est située dans le plan de celle située hors du plan. Dans le cas du h-BN, les orbitales des états finaux π^* et σ^* sont normales entre elles et caractérisées par des énergies différentes. Ainsi, lorsque l'on sonde le h-BN à différentes orientations du faisceau incident, on s'attend à obtenir des résultats très différents pour un h-BN parfaitement planaire [138]. Etant donné les conditions expérimentales et particulièrement la taille du faisceau, il n'est pas possible de se placer dans des conditions où le faisceau incident soit parfaitement dans le plan sans mesurer les bords de l'échantillon. Ainsi, le plus petit angle auquel nous avons pu avoir accès fut θ = 45 °. Les spectres obtenus dans ces conditions au seuil K du B 1s et de N 1s sont ensuite comparés avec les mêmes spectres obtenus avec θ = 90 ° (Figure 2.14).

Dans ces spectres, différentes contributions peuvent être identifiés. Elles sont numérotées dans l'ordre alphabétique. Dans les spectres du seuil K du bore (Figure 2.14(a)), la première contribution A à 192,1 eV provient de la transition 1s → π^* (2 p_z). Toutes les transitions situées après 195 eV correspondent aux transitions 1*s* → σ^*. Plus précisément, les transitions B et C à 198,2 et 199,5 eV sont dues à des excitations B 1*s* → σ^* ($2p_{xy}$) provenant, dans le cadre de la théorie des bandes, d'une transition vers les maxima de densité d'états (DE) au point L/M et gamma de la ZB du h-BN respectivement [160]. Les pics D à 204 eV et E à 207 eV sont dus à une autre transition B 1*s* → σ^* ($2p_{xy}$) vers un maximum de la DE dans les directions ΓM ou ΓK de la ZB. La contribution F vers 215,7 eV correspond à un état anti-liant dans le cadre d'un anneau à 6 membres. On remarque que la transition π^* est presque complètement éteinte lorsque l'on est en incidence normale (θ = 90 °) comme attendu pour du h-BN plat.

L'absence de contamination est confirmée par l'intense pic de la transition σ* à 198,2 eV et par l'absence de contribution provenant des transitions π^* de contaminants tel que B-N_2-O and B-NO_2 qui apparaitrait à ~192.7 eV and ~193.3 eV respectivement [147], [152].

Au seuil K de l'azote (Figure 2.14(b)), on peut observer des contributions similaires et étant donné que les deux atomes sont dans un environnement possédant les mêmes symétries, on utilisera les mêmes notations pour les différentes transitions. Dans la configuration θ = 45°, la transition π^*, dénotée A, est situé à 401,5 eV mais n'est pas présente pour θ = 90°. En plus des états anti-liant π^* et σ*, on peut observer l'apparition d'un épaulement sur le pic A du seuil K de l'azote que l'on dénomme A'. Ce pic correspond à un état de conduction inter-couches localisé entre les couches de h-BN mais délocalisé sur le plan parallèle aux plans de h-BN [104]. Par ailleurs, la plupart de sa densité de charge est répartie entre les couches mais partiellement dans l'environnement des atomes d'azote du au caractère ionique des liaisons B-N. C'est pour cette raison qu cet état n'est observable que sur les spectres du seuil de l'azote.

De la même manière, l'ensemble des contributions de B à F du seuil K de l'azote (~ 405.8 eV, ~ 408.1 eV, ~ 413.2 eV, ~415.5 eV et 428.1 eV, respectivement) proviennent de transitions vers des états anti-liant σ^* [161], [162].

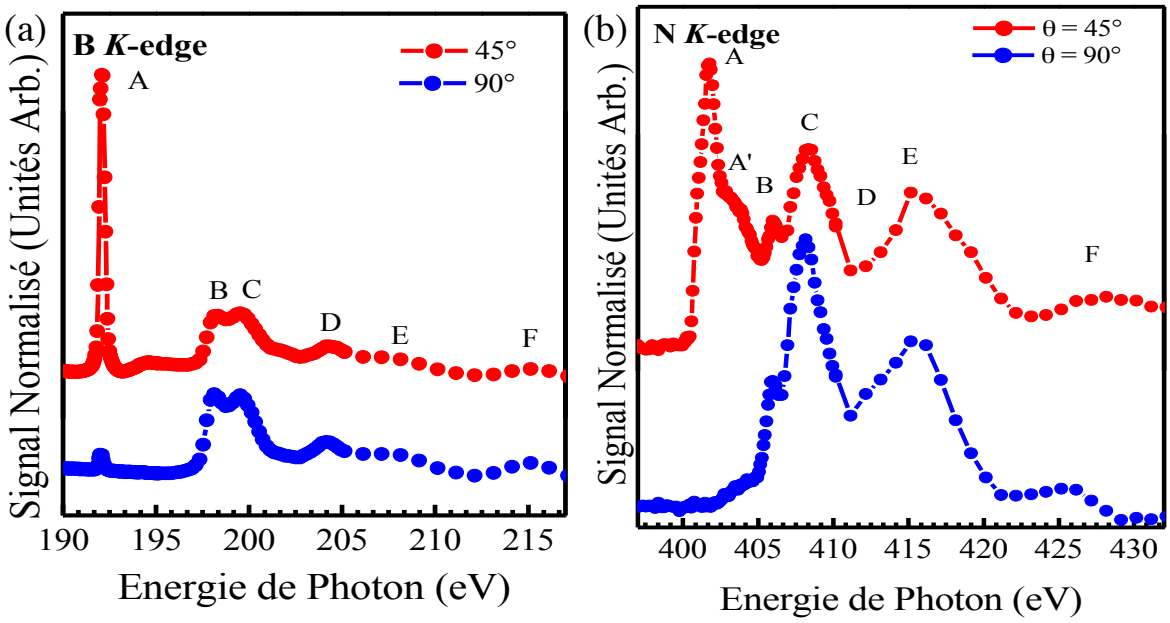

Figure 2.14 : *Signal d'absorption partiel du seuil K du bore (a) et de l'azote (b) obtenu pour deux angles différents. Dans chacune des courbes, les contributions nommées A et A' sont attribuées aux transitions 1s→π* et celles libellées B à F correspondent aux transitions 1s→ σ*.*

Etude de l'empilement du h-BN multicouches

L'ensemble de ces transitions dépendent des positions relatives des états π et σ et peuvent varier selon l'orientation des couches de h-BN entre elles. En effet, des calculs théoriques ont montré des différences notables entre les différents ordres d'empilements du h-BN. Comparé au graphène, le h-BN possède un degré de liberté supplémentaire quant à son empilement dans l'espace. Les différentes phases notées AA, AA', AB, AB' et A'B sont présentées dans la Figure 2.15. Chaque empilement peut être transformé en un autre par une combinaison linéaire d'une translation par a_0 (distance atomique) et d'une rotation de 60°.

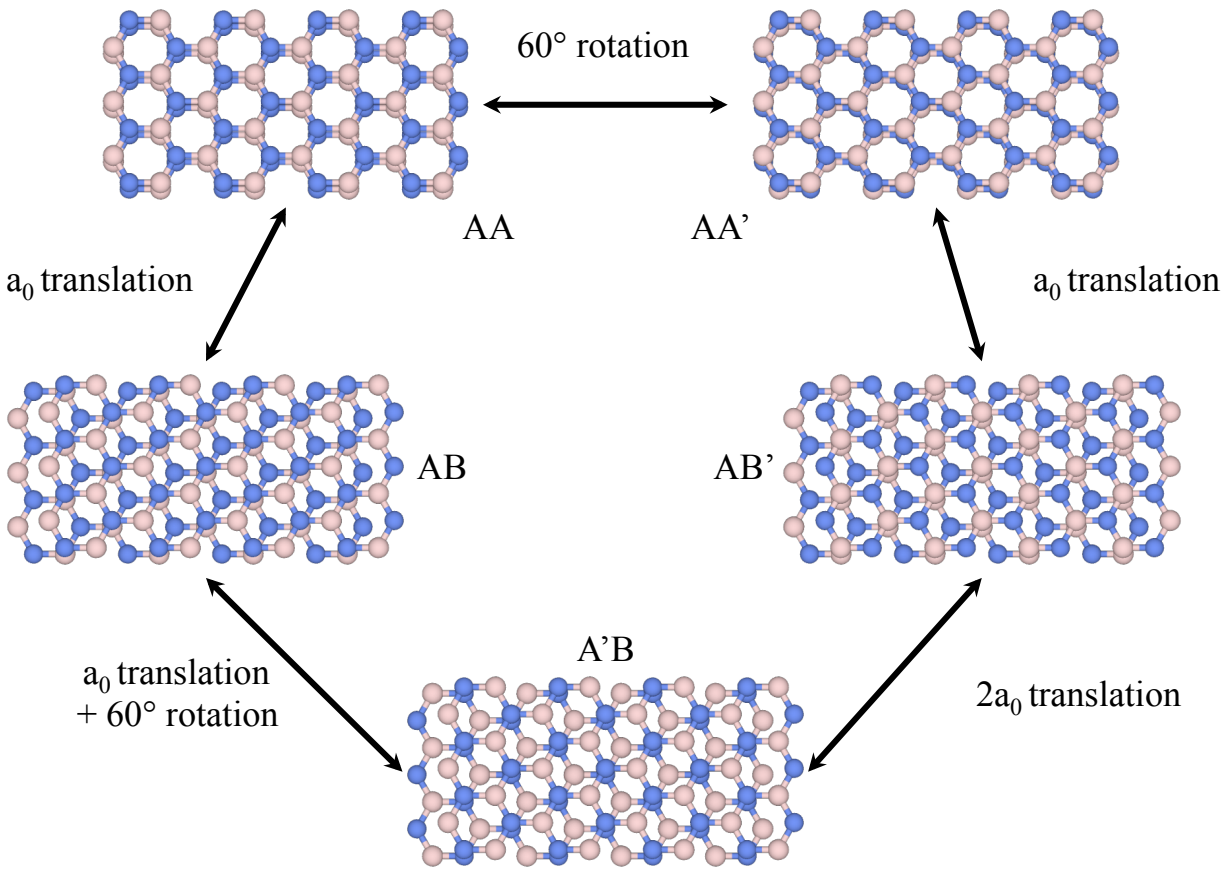

Figure 2.15 : *Représentation schématique des relations géométriques entre les empilements de hautes symétries possibles dans le h- BN. Les différents empilements sont soit éclipsés, où tous les atomes sont recouverts ou bien en quinconce à demi recouverts.*

En comparant nos résultats avec des calculs théoriques présents dans la littérature [163], il est possible de connaître l'ordre d'empilement des plans de h-BN de notre cristal Figure 2.16. Dans le cas du seuil K du bore (Figure 2.16(a)), les spectres des différents ordres d'alignement sont très similaires et seule la position relative entre la transition vers π* et les transitions vers σ* à 204 et 207 eV évolue. De ces spectres, on peut voir que les empilements AA', AB' et AB ont les meilleurs accords avec nos mesures mais les spectres ne nous permettent pas de différencier parmi ces trois possibilités. Par ailleurs, dans le cas du seuil K de l'azote (Figure 2.16(b)), les changements semblent plus flagrants entre les différents empilements et en particulier, les transitions vers des états σ* à 408 eV et 415 eV et au voisinage de π* ont des écarts significatifs. Dans notre cas l'empilement AA' semble donner le meilleur accord tandis que le AA semble être le moins probable.

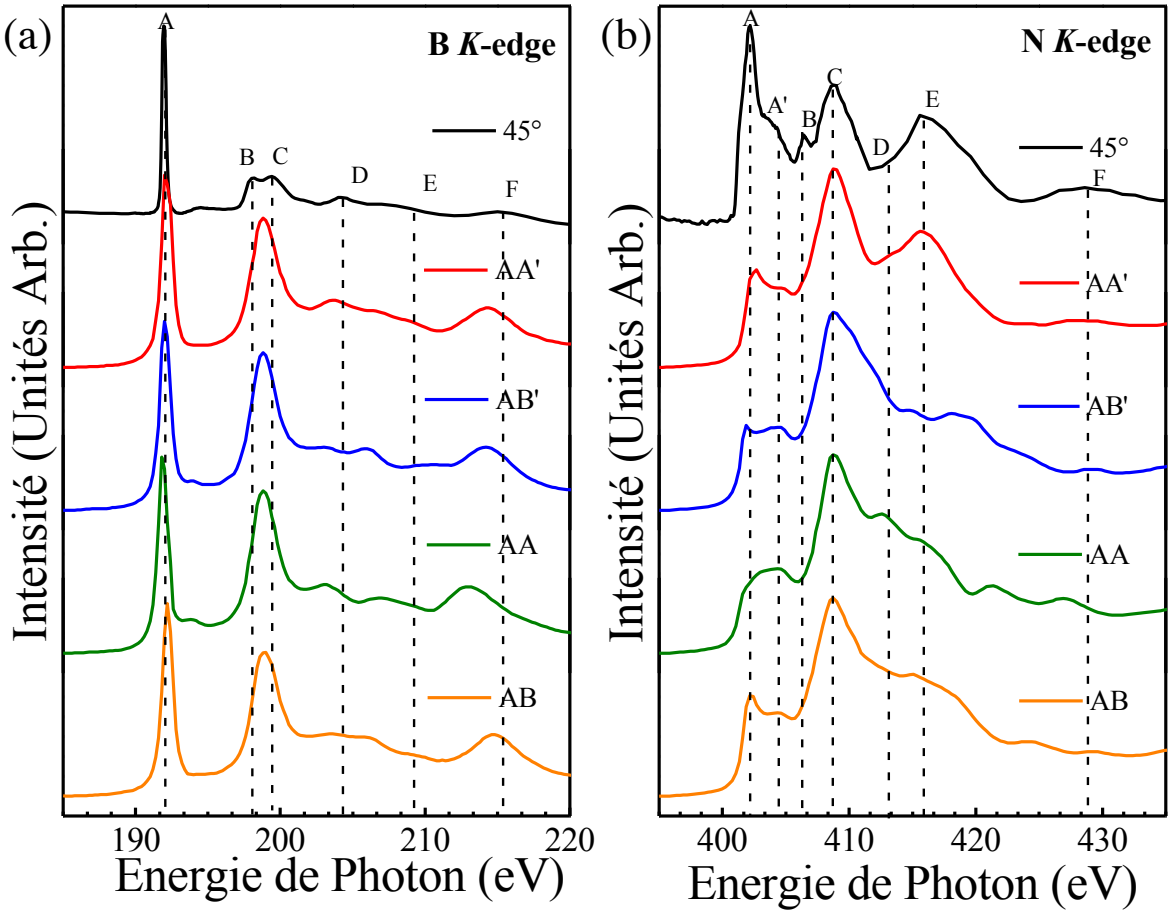

Figure 2.16 : *Comparaison du signal d'absorption partiel du seuil K du bore (a) et de l'azote (b) obtenu dans une configuration de faisceau à θ=45° avec les calculs théoriques obtenus dans la référence* [163] *pour différents empilements.*

Un ajustement itératif du pic de transition A à partir du spectre d'absorption au seuil K du bore est présenté Figure 2.17. On constate la présence de 2 composantes situées à énergies de photons différentes. La composante dominante (courbe pleine cyan) est située à environ 192,2 eV tandis que l'autre contribution est centrée à 192 eV. A partir de ces résultats et de la comparaison faite précédemment, l'empilement AA' semble être la contribution majoritaire avec une part d'empilement AB'.

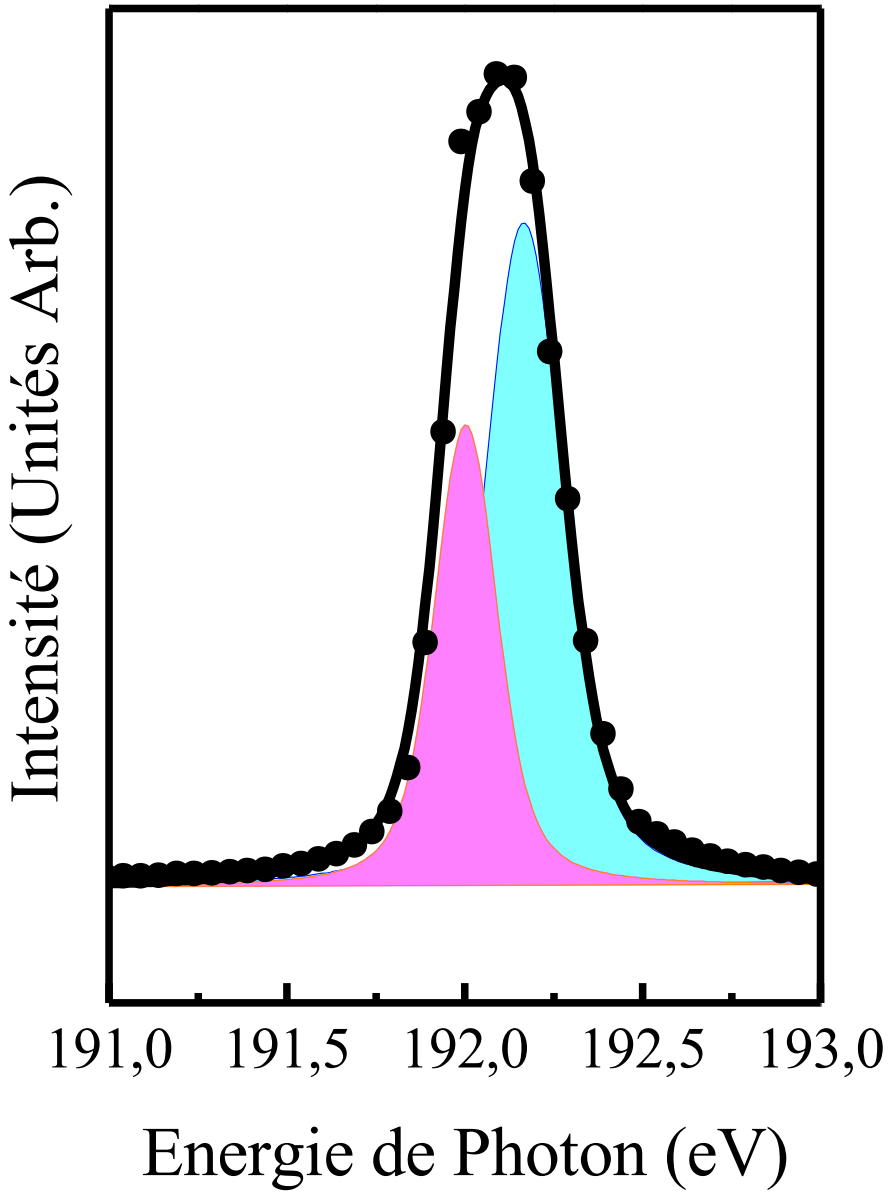

Figure 2.17: *Signal d'absorption partiel du seuil K du bore d'un cristal de h-BN centré sur la transition A. Deux composantes peuvent être ajustées aux mesures suggérant la présence de plusieurs types d'empilements.*

L'observation de différentes phases d'empilements au sein de notre échantillon implique la présence de fautes d'empilements. Les fautes d'empilements dans les cristaux sont responsables de plusieurs phénomènes et sont généralement caractérisées comme des défauts avec l'objectif de diminuer leur densité. Certains articles mentionnent l'utilisation des fautes d'empilements pour obtenir des puits quantiques émettant des photons [164]. Les raisons de telles variations structurelles sont diverses mais reliées à la proximité énergétique de deux

configurations cristallines du matériau considéré. Ainsi pour le h-BN des études théoriques ont été publiées sur les différentes configurations cristallines énergétiquement favorables [102], [163], [165]–[167].

La cause d'un tel changement d'orientation relative entre les couches peut s'expliquer par la formation de défauts au sein du matériau. Ces défauts peuvent alors entrainer des variations locales de la stabilité énergétique des configurations cristallines et ainsi modifier les ordres d'empilements. En effet l'adsorption de certains éléments chimiques, causant des modifications locales favorisant des fautes d'empilements, a été démontrée [166]. Les défauts sp^3, dont la signature a été observée (Figure 2.12) sont susceptibles de provoquer ce genre de fautes d'empilements en mettant en jeu des liaisons entre deux plans (Figure 2.18).

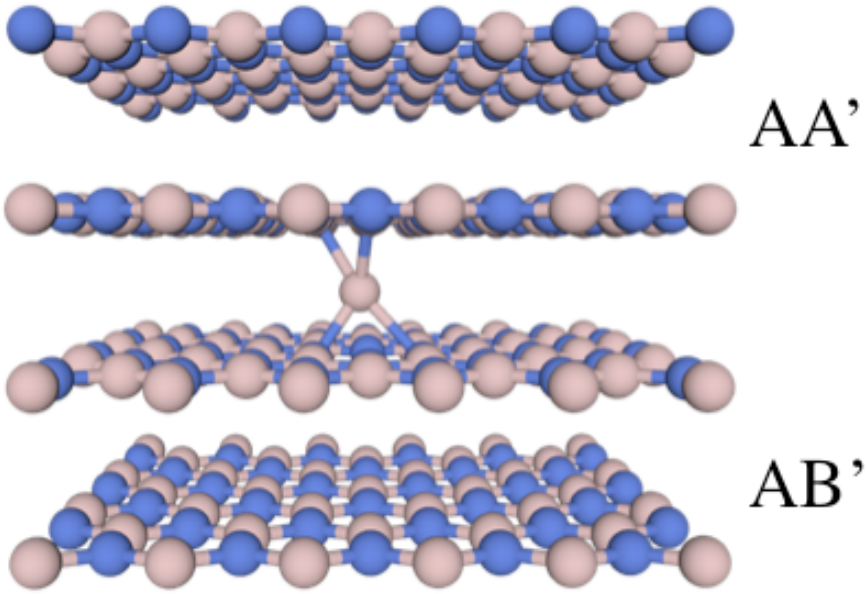

Figure 2.18 : *Image schématique d'une faute d'empilement induite par la présence d'un défaut ponctuel de type sp^3 d'un atome de bore.*

L'absorption de rayons X apportent une information supplémentaire sur l'environnement chimique et la structure d'empilement des couches de h-BN. Les cristaux de h-BN exfolié révèlent une structure d'absorption typique attendue pour une structure hexagonale de type sp^2. Un empilement majoritaire de type AB' a été identifié avec la contribution d'empilements de type AA'. La présence de deux types d'empilement suggère l'existence de fautes

d'empilement qui sont attribués à des défauts inter feuillet tels que des défauts sp^3. La prochaine partie est consacrée aux propriétés électroniques des cristaux de h-BN exfolié.

2.3 Propriétés Electronique de l'Hétérostructure h-BN/graphène

Dans cette partie, les propriétés électroniques de l'hétérostructure h-BN/graphène obtenues par exfoliation mécanique de cristaux de h-BN sont étudiées. D'une part, la présence ou non d'un super-réseau de Moiré à l'interface graphène/h-BN (*i.e.* potentiel périodique supplémentaire) est étudiée puis la structure de bande électronique du h-BN est examinée en fonction de l'énergie selon certaines directions de hautes symétries puis sur toute la zone de Brillouin à certaines énergies spécifiques. Finalement, les propriétés de transport électroniques du graphène encapsulé sont mesurées.

2.3.1 Propriétés électroniques à l'interface graphène/h-BN

En mesurant les photoélectrons émis à une certaine EL tout en faisant varier l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident ($h\nu$ = 100 eV), il est possible de reconstruire l'espace réciproque du cristal. En regroupant les mesures dans des cartes d'intensité ARPES pour différentes énergies, on peut alors observer les symétries présentes dans la structure électronique du h-BN à différentes EL. On constate une faible intensité à l'énergie de Fermi confirmant la position du niveau de Fermi (NF) dans la bande interdite du h-BN. Des mesures effectuées sur le graphène au voisinage du cristal de h-BN à l'énergie du point de Dirac permettent d'observer les six contributions caractéristiques d'une structure hexagonale aux points K et K' de la zone de Brillouin (ZB) du graphène (Figure 2.19(a)). Les images prises au maximum de la bande de valence (MBV) du h-BN nous permettent d'observer les six tâches qui correspondent aux électrons de la bande π aux 6 coins de la ZB (point K et K' Figure 2.19(b)). Ceci démontre le fait que le h-BN étudié possède une structure hexagonale et une seule orientation cristalline. En effet, l'orientation cristalline dans l'espace réel est reliée à l'orientation de la ZB dans l'espace réciproque et ainsi la présence de deux domaines d'orientation relative différente se traduit par la présence de deux sets de 6 tâches dans

l'espace réciproque dont l'orientation relative est identique. Si le cristal était composé de plusieurs domaines ayant des orientations relatives variées, on observerait dans l'espace réciproque un cercle composé d'une multitude de points, centré en gamma.

Il est alors également possible de mesurer l'angle entre le graphène et le h-BN en comparant l'orientation de la ZB des cristaux aux mêmes points de hautes symétries de la structure hexagonale. Dans notre cas, on déduit un angle d'environ 30° entre les directions cristallographiques puisque les points K de la ZB sont tournés du même angle.

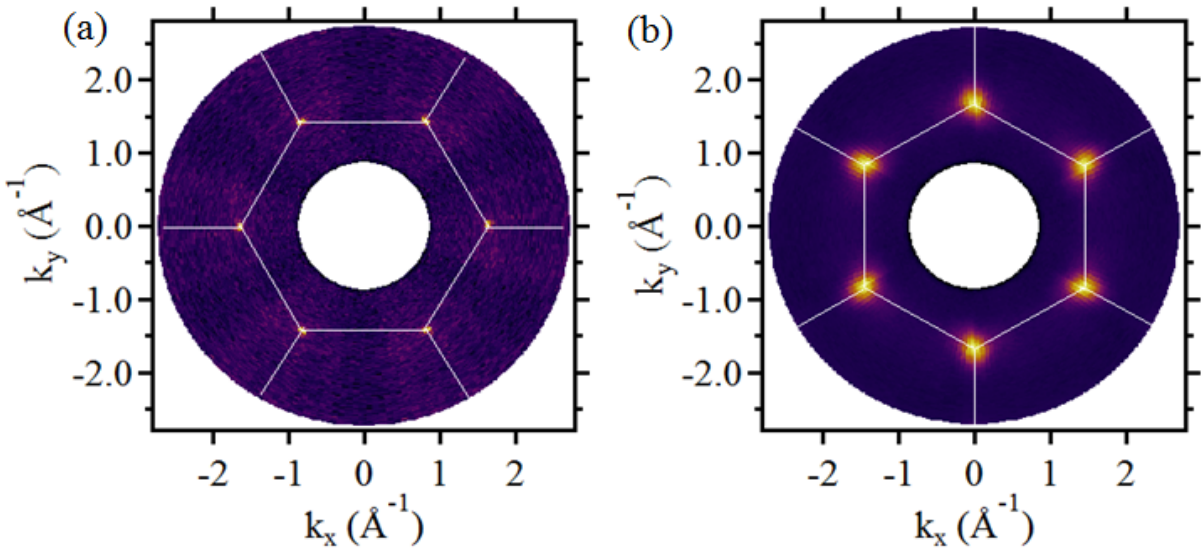

Figure 2.19 : *Projection locale dans le plan $k_{//}$ de la première zone de Brillouin du graphène au niveau de Fermi (a) et du h-BN à 2,4 eV (b). Le nombre de taches indique la présence d'un unique domaine et leur position relative permet d'identifier l'angle entre les axes cristallographiques du graphène et du h-BN.*

Du fait des similarités cristallographiques entre le graphène et le h-BN, des études ont été menées sur l'influence du h-BN et de son asymétrie de sous réseau sur le graphène. Des motifs de Moiré ont pu être observés [8], [64], [168]–[170] avec la présence d'un super réseau de paramètre de maille maximum λ = 14 nm lors d'un alignement total des directions cristallographiques. Ces motifs, causés par la superposition de deux motifs périodiques de périodes différentes, sont alors modifiés lorsqu'une symétrie d'empilement est ajoutée (exemple Figure 2.20 où le motif de Moiré, présent entre le graphène et le h-BN, disparaît lorsque 3 plans de h-BN en empilement ABC sont superposés au graphène).

L'alignement du h-BN avec le graphène va causer des variations de l'environnement électronique local des atomes du graphène en imposant un potentiel atomique diffèrent (bore et azote) sur chaque sous réseau comme par exemple, l'apparition de bandes interdites supplémentaires dans la structure de Dirac. Néanmoins, cet effet sera en moyenne supprimé si l'on utilise plusieurs plans de h-BN dans une configuration d'empilement qui recouvre en moyenne la symétrie de sous réseau du graphène.

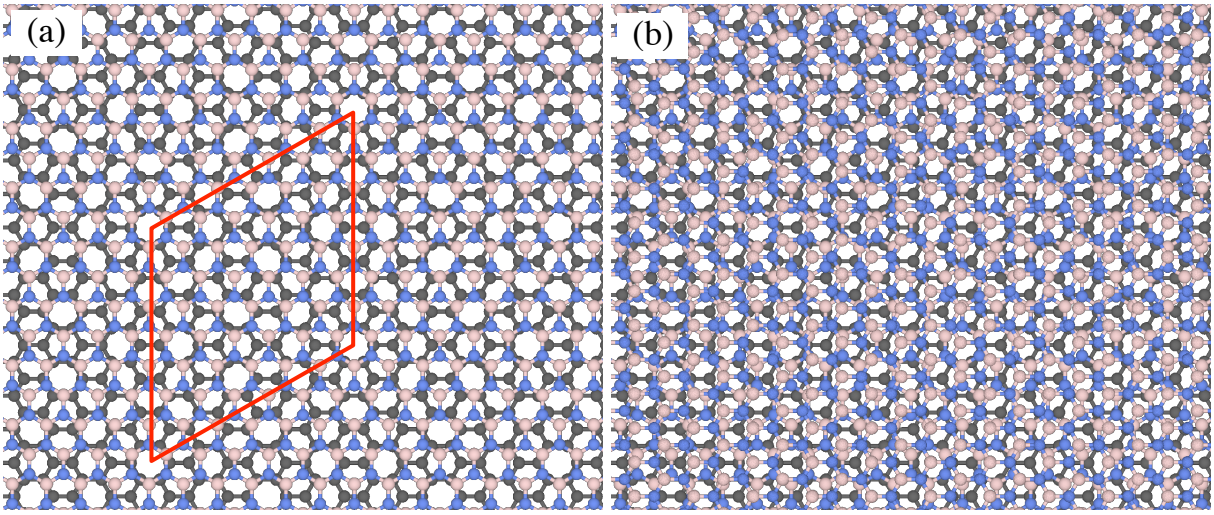

Figure 2.20 : *Représentation schématique du super réseau engendré par l'empilement d'une couche de graphène et d'une couche de h-BN (a) et d'une couche de graphène et d'une multicouche h-BN (b). Dans le premier cas, la maille du super réseau est représentée par un losange rouge tandis que, pour le multicouche h-BN, ce super réseau disparaît.*

Dans notre cas, l'empilement entre les couches successives de h-BN est un empilement majoritaire AB' avec une contribution d'empilement AA' confirmé par la spectroscopie d'absorption. Cette combinaison d'empilement différent suggère la présence de fautes d'empilement et un caractère multicouche de notre cristal qui est corroboré aux mesures de microscopie par force atomique.

2.3.2 Structure de bandes ARPES du h-BN

La difficulté de mesure des structures de bandes de matériaux isolant en ARPES vient de la complexité à remplacer les charges éjectées du matériau lors de l'effet photoélectriques. En effet, du fait des propriétés isolantes de ces matériaux, les charges mesurées lors de l'expérience ne seront pas complètement remplacées et ainsi la densité de porteur de charges dans le matériau va évoluer au cours de la mesure. Ces variations de dopage vont donc rendre la mesure illisible au cours du temps. Il est néanmoins possible, à l'échelle de la monocouche, d'effectuer ce type de mesure en déposant le matériau isolant sur un métal et dans cette configuration, l'effet tunnel permettra de restreindre cet effet de charge. Dans le cas du h-BN des mesures ARPES à l'échelle du mono-feuillet ont été réalisées (Usachov et al.).

Dans notre cas, l'utilisation du graphène comme substrat métallique pour du h-BN "volumique" (> 180 couches), a permis de contourner cet effet de charge et ainsi de mesurer la structure de bandes du h-BN par des mesures ARPES. Cette étude a été effectuée sur une ligne de lumières du synchrotron SOLEIL permettant de focaliser le faisceau sur une dimension d'environ 120 nm, et donc une mesure précise et détaillée de la structure de bande a été obtenue [171], [172] (Figure 2.21(a) et (b)).

La structure de bande du h-BN est mesurée en fonction de son énergie de liaison et son vecteur d'onde k// parallèle aux directions ΓKM de sa ZB. L'intensité des photoélectrons détectés est tracée en fonction de leur EL et de k// et une procédure de dérivé seconde permet d'augmenter la visibilité. Deux bandes paraboliques dispersent dans les directions $\overline{\Gamma K}$ et $\overline{MK}$ vers le MBV. Les bandes π sont les bandes les plus visibles avec une dispersion allant de 9 eV par rapport au NF au point gamma jusqu'à 2,5 eV au point K et vers 2,8 eV au point M. Ces bandes sont dégénérées au point K de la ZB et sont séparées par un écartement maximum d'environ 1 eV à Γ. Cette séparation des électrons π signature de la structure de bande du h-BN est également visible autour du point M dans la direction $\overline{\Gamma M}$ de la première ZB du h-BN.

Les bandes σ du h-BN sont assez résolues avec une dispersion allant de 4 eV par rapport au NF au point gamma où elles sont dégénérées jusqu'à 12 eV au point K. Ces résultats ont été comparés avec des calculs de structure de bande à l'état de l'art dans le cadre d'une collaboration. Les bandes (en bleu sur la figure) ont été calculées à partir de l'approximation GW [173]. Dans cette approche, l'énergie propre Σ est donnée par le produit de la fonction de Green à une particule G et la constante d'écrantage de Coulomb dynamique W. Dans ce contexte, il est alors possible d'obtenir les énergies des quasi-particules qui forment la structure de bande à partir des pôles de la fonction de Green. On constate un très bon accord

avec les bandes et la masse effective mesurées. La comparaison entre la théorie et les mesures ARPES est présenté dans la Figure 2.21(a).

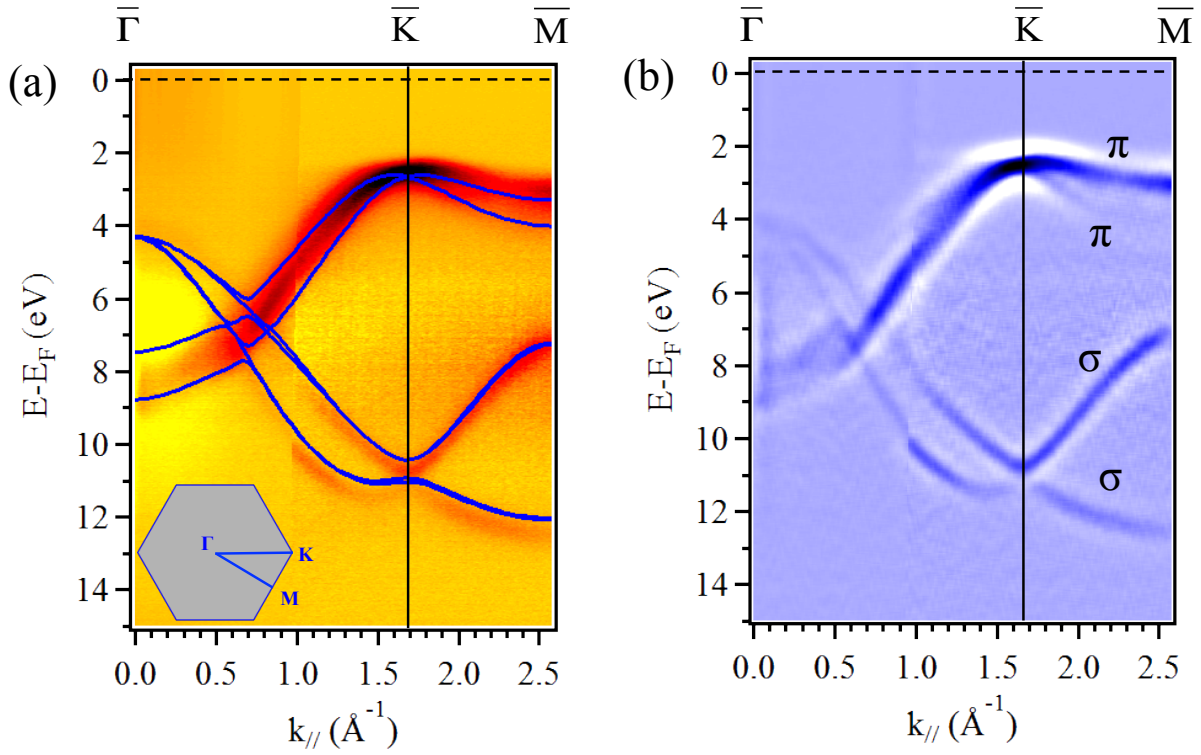

Figure 2.21 : *Spectres nano-ARPES de multicouche de h-BN à énergie de faisceau hν = 100 eV et structure de bande GW calculée (lignes bleues) pour k_z = 0,3 π/c (a). L'insert de (a) montre la zone de Brillouin du h-BN avec les trois points de hautes symétries. Les spectres de dérivée seconde de (a) pour améliorer la visibilité des bandes, sont présentés en (b). Les lignes pointillées noires indiquent la position du niveau de Fermi.*

L'absence jusqu'alors de mesure directe de la structure de bande volumique du h- BN a pendant longtemps entretenue un débat sur l'alignement de la bande interdite. En effet, la structure de bande électronique théorique a été calculée par de nombreuses équipes avec une majorité de résultats penchant pour un alignement indirect de la bande interdite où le

minimum de la bande de conduction serait positionnée à un vecteur d'onde différent de celui du maximum de la bande de valence. En 2004, des résultats de cathodo-luminescence ont suggéré la présence d'un unique pic luminescent ultraviolet à 5,765 eV proposant donc un alignement direct de la bande interdite [105]. De récentes mesures de photoluminescence assistées par phonons [106] ont montré la présence de lignes luminescentes au-delà de la valeur observé par Watanabe *et al*. [105] et suggère un alignement indirect de la bande interdite d'amplitude 5,95 eV.

La Figure 2.22 présente la bande de valence aux alentours du point K où on peut observer un écart entre le MBV et la position du point K qui est en bon accord avec les calculs théoriques et les mesures de PL. Par ailleurs, le MBV est positionné dans la direction KM comme observé dans des expériences de photoluminescence assistée par phonons [106].

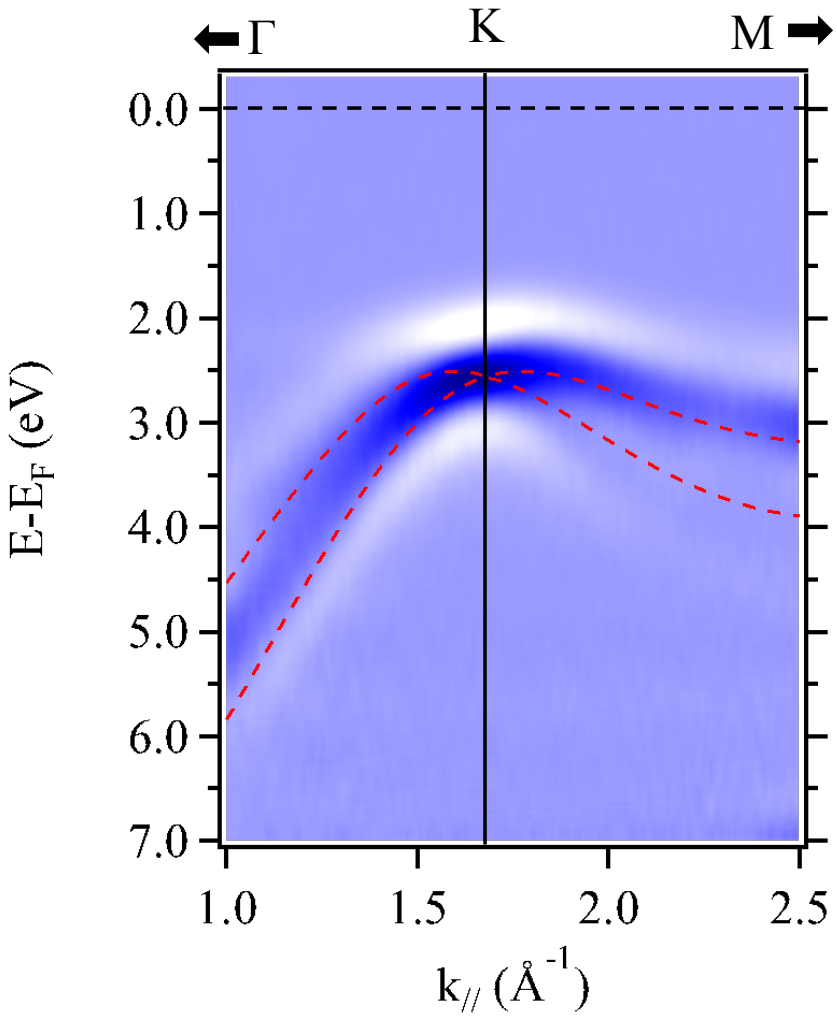

Figure 2.22 : *Dérivée seconde d'un spectre nano-ARPES de multicouche de h-BN à énergie de faisceau hν = 100 eV au point K de la zone de Brillouin dans la direction GKM.*

En utilisant un ajustement itératif de la bande π autour du point K dans la direction K→Γ, la masse effective a été extraite en utilisant une approximation parabolique de la bande :

$$E - E_{MBV} = \frac{\hbar k^2}{2m^*}$$

où E_{MBV} est l'énergie du maximum de la bande de valence, ħ est la constante de Planck réduite et m* est la masse effective.

Une masse effective de 0,49 m_e a été déterminée au point K dans la direction K→Γ où m_e est la masse de l'électron libre. Cette valeur est le double de la valeur calculée pour la monocouche h- BN et en très bon accord avec les résultats théoriques pour le h-BN multicouche dont les calculs de masses effectives sont résumés dans le tableau de la Figure 2.23.

	~K→Γ		M→Γ		M→L
k_z (π/c)	0	0.3	0	0.3	0→0.5
VB (m_e)	-0.48	-0.49	-0.54	-0.46	-1.35
CB (m_e)	0.45	0.45	0.27	0.25	2.39

Figure 2.23 : *Tableau récapitulatif des masses effectives théoriques dans certaines directions de hautes symétries de la zone de Brillouin du h-BN.*

2.3.3 Dépendances angulaires de la structure de bande à énergies constantes

Lorsque l'on sonde la ZB du h-BN à 4 eV (Figure 2.24(a)) on constate que ces points se développent sous la forme de triangle centrés aux points K et K' de la ZB du h-BN. Ce type de symétrie appelée recouvrement trigonal (ou « trigonal warping ») a été récemment étudiée

dans le graphène bicouche théoriquement [174] et observée expérimentalement [175]. Ce recouvrement trigonal (TW) déjà observé dans des matériaux 2D est parfois à l'origine de phénomènes de nature topologique [176], [177].

Au fur et à mesure que l'on augmente l'énergie, ce motif triangulaire se déforme jusqu'à l'apparition d'une symétrie circulaire centrée au point gamma à 4,35 eV (Figure 2.24(b)).

Ces motifs présents dans la ZB du h-BN à différentes énergies sont également obtenus par calculs numériques avec un bon accord (Figure 2.24(a) et (b)).

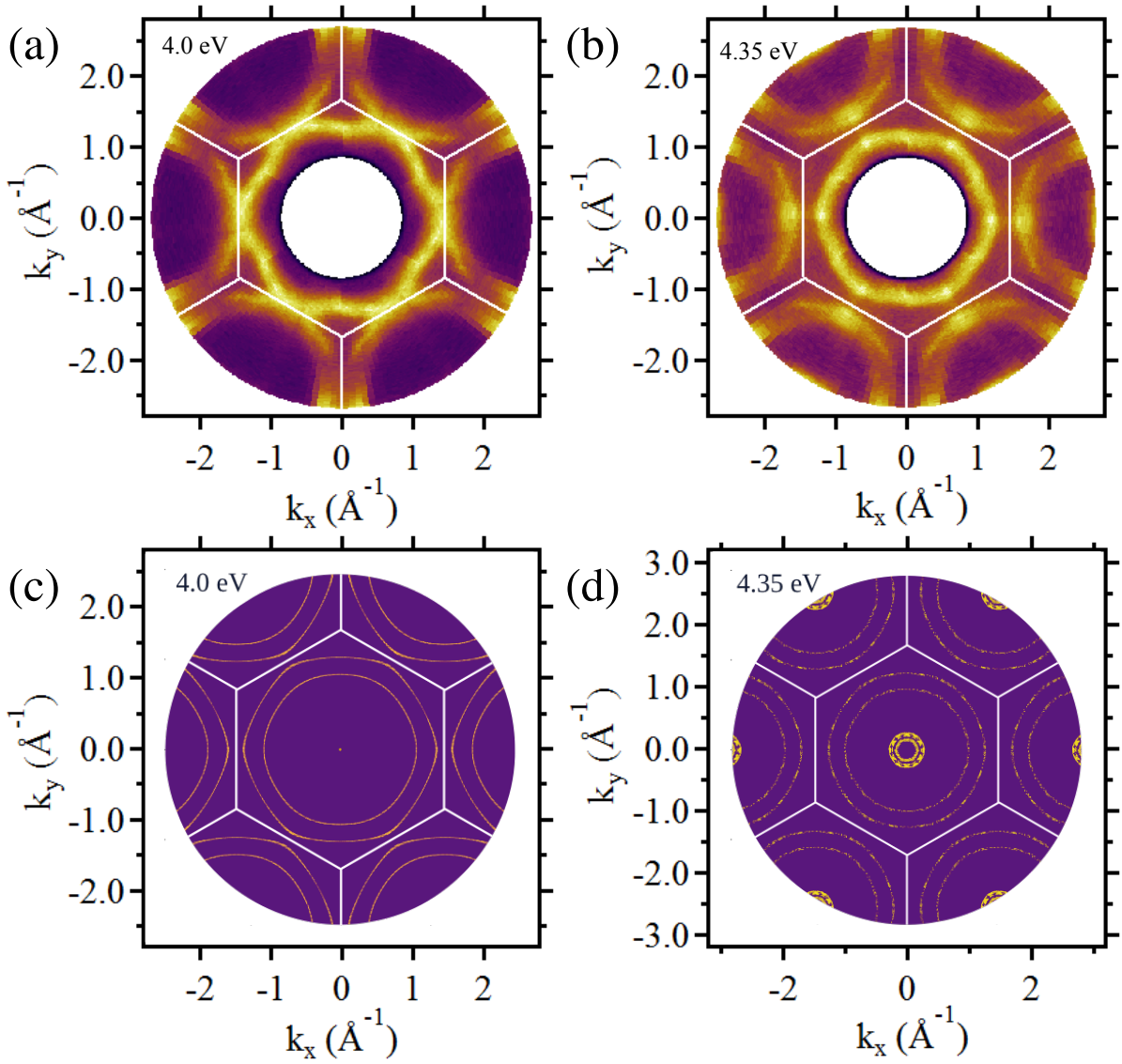

Figure 2.24 : *Projection locale dans le plan $k_{//}$ de la première zone de Brillouin du h-BN aux énergies de liaisons 4,0 eV (a) et 4,35 eV (b). Calcul théorique des projections (a) et (b) aux mêmes énergies de liaisons.*

Une analyse de photoémission résolue en angle a permis pour la première fois de révéler la structure de bande électronique du h-BN multicouche. La qualité des cristaux ainsi que la haute résolution spatiale et spectrale des appareils de mesure permet de confirmer un désalignement de la position du MBV du h-BN par rapport au point K de la ZB dans la direction KM en bon accord avec de précédents travaux suggérant un alignement indirecte de la bande interdite. Les mesures de structure de bande ont été comparées avec des calculs théoriques avec un accord remarquable. Des motifs, déjà constatés dans d'autres structures hexagonales, dans la ZB à différentes énergies, ont pu être observés.

2.4 Hétérostructure h-BN graphène : Propriétés électroniques du graphène

L'étude des cristaux de h-BN multicouches réalisée dans les parties précédentes a permis de caractériser les couches obtenues et d'apporter des informations supplémentaires sur la structure électroniques de ce système. Dans cette partie, ces cristaux de h-BN sont utilisés afin d'étudier les propriétés électroniques du graphène couplées avec ces couches de haute qualité cristalline.

La possibilité de contrôler la densité de porteurs est cruciale dans le graphène. La mobilité électronique du graphène dépend de la densité de porteur, et peut augmenter fortement si l'on se rapproche du point de Dirac. Le nitrure de bore hexagonal représente le matériau de choix pour l'encapsulation du graphène grâce à sa structure en nid d'abeille avec une maille très proche de celle du graphène. Dans cette section, les résultats de transport sur le graphène encapsulé par des cristaux de h-BN sont présentés. Un des problèmes majeurs rencontrés dans le but de mesurer les propriétés de transport du graphène est l'interaction destructive de polluants sur les électrons du graphène. En effet, la mesure des propriétés de conduction telle que la mobilité électronique ou la densité de porteurs de charges nécessite la fabrication de dispositifs permettant la mesure. Au vu des dimensions typiques des cristaux de graphène, des étapes de lithographies, détaillées ci-après, sont indispensables pour nano-structurer les couches de graphène afin de les connecter électriquement. Néanmoins, lors de la fabrication des échantillons, plusieurs polluants (provenant principalement de la résine lithographique) peuvent contaminer les échantillons et donc interférer avec les électrons lors des étapes de

gravure ou de métallisation. Ainsi, l'utilisation d'une couche protectrice inerte pour le graphène et électriquement isolante, déposée avant les étapes de fabrication, permet de résoudre en grande partie les problèmes de pollution. Utiliser le h-BN a permis de multiplier la mobilité électronique du graphène.

La lithographie utilisée en micro et nano-structuration est un procédé permettant de dessiner des motifs dans une résine afin de traiter sélectivement une partie de la couche active d'un matériau. Dans le cas de la lithographie électronique, une résine électro-sensible est utilisée. Cette résine est sensible à l'insolation par un faisceau d'électrons qui va fragiliser les liaisons chimiques. La partie insolée pourra ainsi être enlevée à l'aide d'une solution dont la vitesse de gravure est plus rapide pour la partie insolée et ainsi découvrir le motif en gravant la résine sélectivement. Les résultats de transport électronique présentés dans ce manuscrit ont été obtenus sur des échantillons fabriqués par lithographie électronique en utilisant de la résine (PMMA) et développés avec une solution diluée de (MIBK). Une fois les motifs réalisés dans la résine, deux types d'étapes sont généralement effectuées en utilisant la résine restante comme masque : la gravure ou la métallisation.

2.4.1 Réalisation de dispositifs multi-contacts sur graphène encapsulé

Tous les échantillons présentés dans cette partie ont été fabriqués par lithographie électronique à partir de graphène épitaxié sur substrat SiC non-dopé. Après la croissance, la déposition de h-BN a été réalisée comme décrit dans la partie précédente (cf. 2.1.2). Après la déposition de h-BN, un dépôt métallique de croix numérotées, séparées de 200 microns, permet de repérer les cristaux de h-BN et de procéder à l'alignement de l'échantillon durant les différentes étapes lithographiques (Figure 2.25). Ces croix d'alignement, une fois photographiées sous microscope optique, permettent d'obtenir les coordonnées exactes de l'échantillon et ainsi réaliser des motifs.

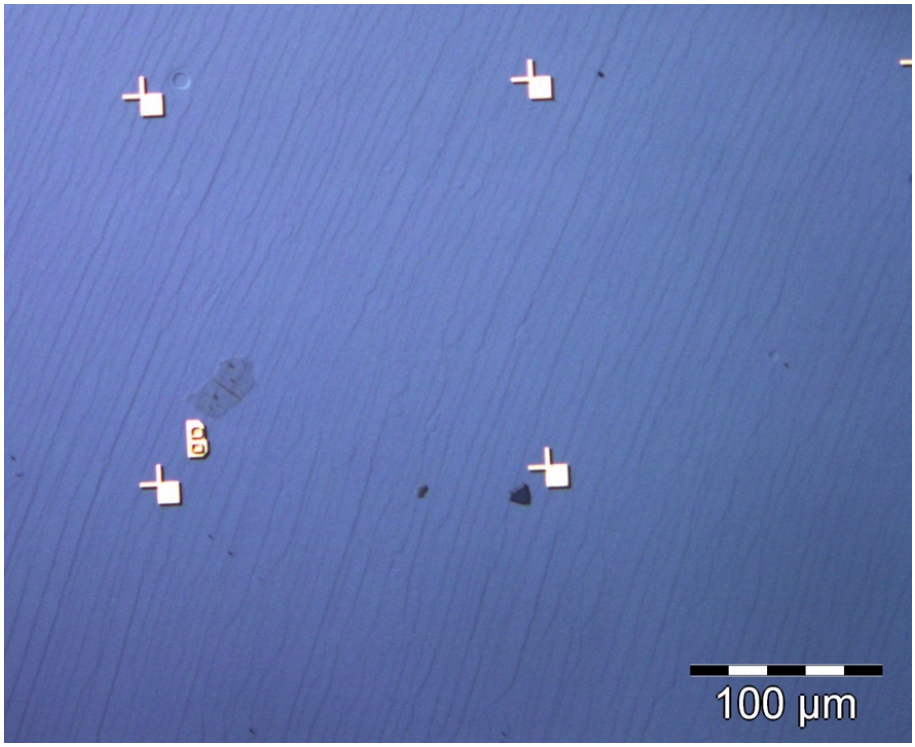

Figure 2.25 : *Image optique d'un cristal de nitrure de bore hexagonal déposé mécaniquement à la surface de graphène épitaxié sur SiC puis repéré par des croix d'alignement.*

Contact standard sur croix de Hall

Une étape de gravure afin de définir la forme des échantillons est ensuite effectuée. La gravure consiste à enlever de la matière de la couche active dans les zones découverte par l'insolation. Pour cela, on grave à l'aide d'un plasma afin de générer des ions qui seront bombardés vers la surface de l'échantillon en appliquant un potentiel électrique. Le choix du plasma permet de contrôler la vitesse de gravure afin de graver sélectivement la couche active par rapport au masque en résine. Plusieurs types de plasma peuvent être utilisés: parmi eux, les plasmas à courant continu, couplés capacitivement ou bien inductivement.

Dans le but de mesurer la mobilité et la densité de charge dans le graphène, des barres de Hall ont été réalisées (Figure 2.26). Pour cela du PMMA a été déposé, insolé par le faisceau électronique puis développé chimiquement afin d'enlever les parties de la résine insolé. Lorsque les motifs souhaités sont révélés, la gravure par plasma permet d'enlever sélectivement les parties non recouverte par la résine. La résine est ensuite enlevée en plongeant l'échantillon dans l'acétone.

Lors de cette étape de gravure, le détourage des contacts est également réalisé afin d'isoler électriquement chaque contact.

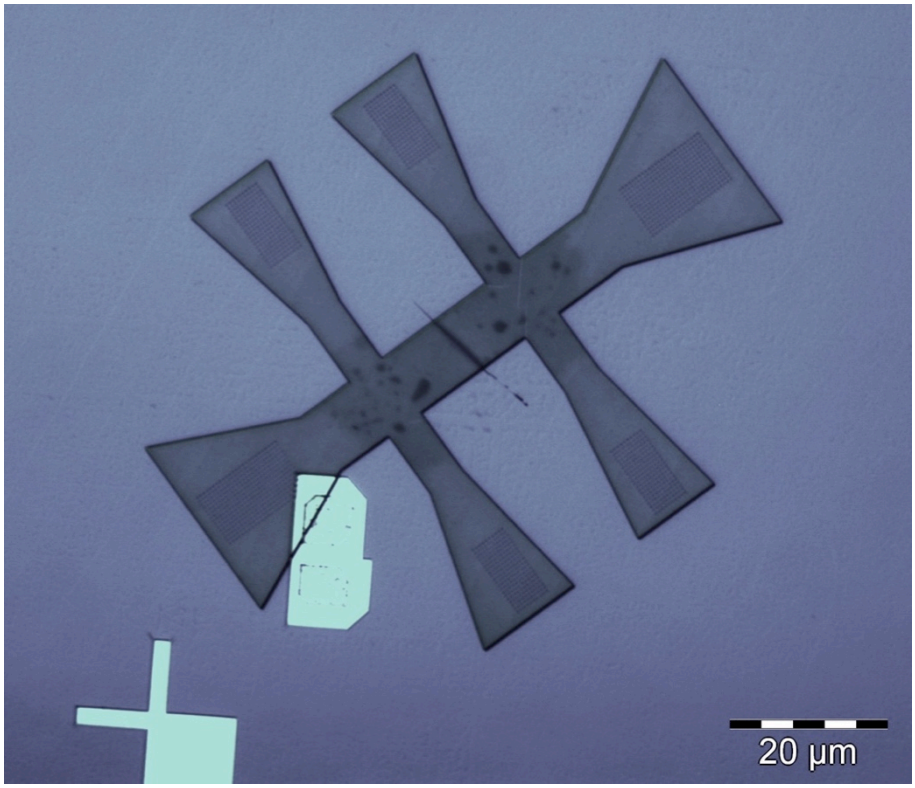

Figure 2.26 : *Image optique du détourage de la piste électronique active de graphène en forme de barre de Hall. Le détourage est obtenu par gravure sèche et la piste active de graphène est protégée par un masque en résine.*

Une fois les croix de Hall dessinées, des contacts métalliques ont été évaporés afin de connecter chaque patte du motif. L'étape de métallisation consiste à déposer un métal sur la partie active d'un substrat. Pour cela, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. De manière générale, lors de la déposition, une source de matériaux va être placée dans une enceinte à vide et le substrat à proximité afin de minimiser les impuretés. En plaçant le substrat au-dessus de la source de matériaux, certaines machines permettent l'évaporation du dit matériau en chauffant la source. Le choix des matériaux dépend des contraintes thermiques et est souvent accompagnée d'une couche dite « couche d'accroche » qui permet de résoudre les problèmes de dilatation thermique des matériaux. Une fois le matériau déposé, un procédé de

« lift-off » permet de retirer la résine préalablement déposée et insolée afin d'enlever le métal aux endroits souhaités en utilisant une solution appropriée.

Des contacts en or avec une couche d'accroche de chrome ont été utilisés afin de minimiser les contraintes entre les différents matériaux (Figure 2.27(a) et (b)).

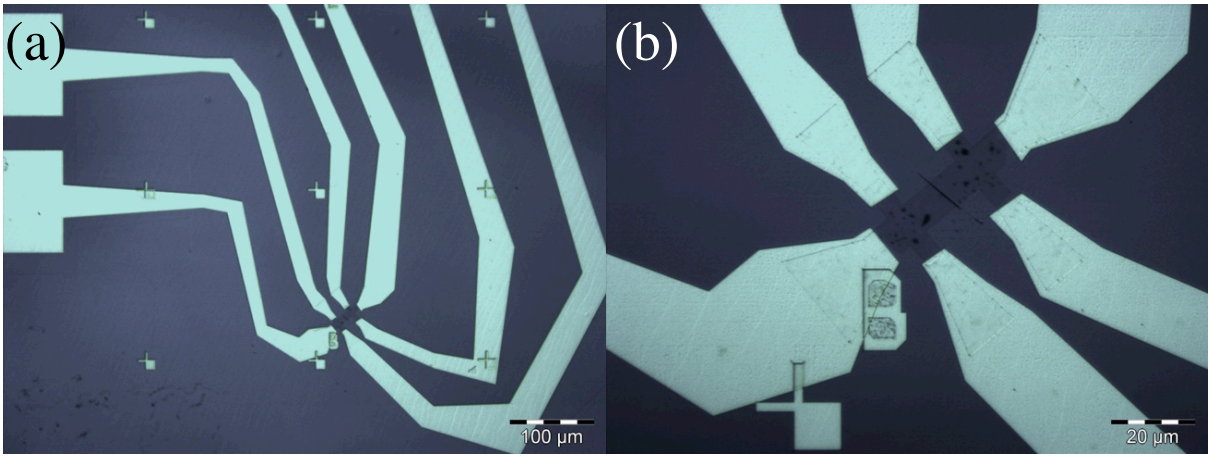

Figure 2.27 : *Image optique de contacts réalisés sur un échantillon de graphène encapsulé par du h-BN en configuration barre de Hall à différentes magnifications x50 (a) et x100 (b).*

Contacts unidimensionnels

Des contacts unidimensionnels ont été réalisés afin de diminuer les résistances de contacts. Ce genre de contacts développés récemment dans le cas de matériaux 2D [51] vise à connecter électriquement une couche active encapsulée par gravure isotrope en optimisant les paramètres de puissance et de pression du plasma. Cette méthode va manifester un bord de gravure à 45°, découvrant la couche active sur le bord créant une interface unidimensionnelle. Ici, une gravure par IBE a été effectuée après la déposition des échantillons de h-BN. La gravure a été réalisée avec un angle de 30° entre le faisceau d'ion et le porte-échantillon en rotation. Cela a permis une gravure à la fois du h-BN et du substrat de SiC avec un angle découvrant ainsi le graphène sur la tranche autour du h-BN (Figure 2.28).

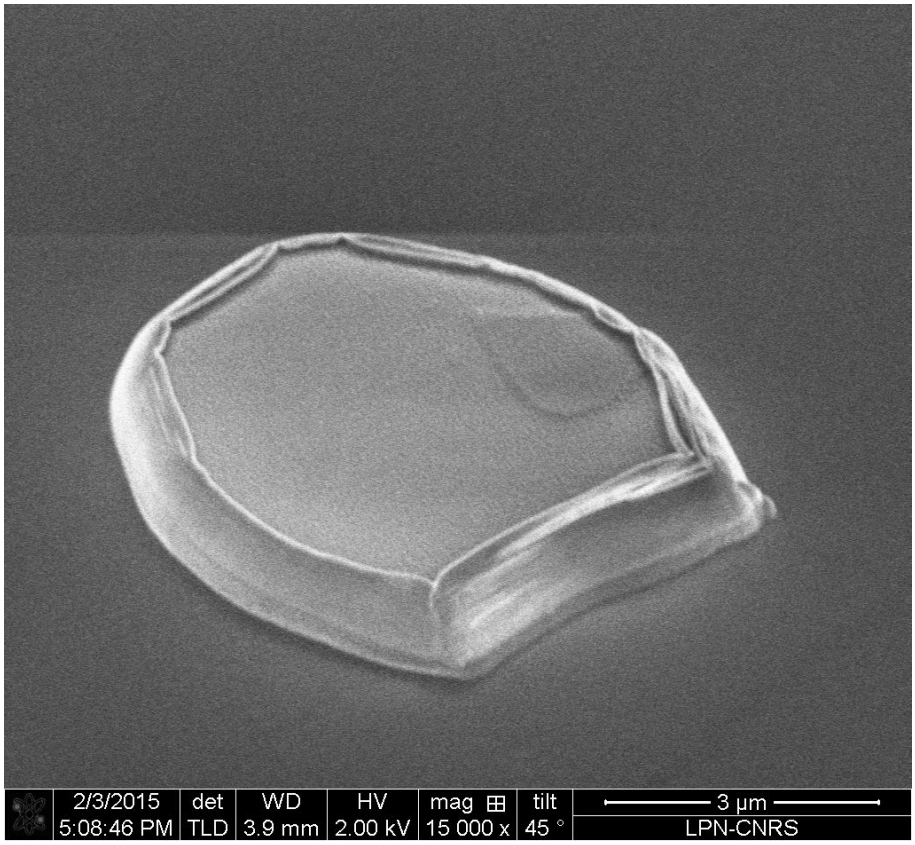

Figure 2.28 : *Image par microscope électronique à balayage d'un cristal de h-BN déposé mécaniquement à la surface de graphène épitaxié sur substrat de SiC après gravure par faisceau d'ions d'argon orientés. Le substrat de SiC est découvert laissant apparaître l'interface entre les différents matériaux avec un contraste.*

Après cette étape de gravure, des contacts ont été réalisés (Figure 2.29). Pour cela les contacts ont été dessinés dans la résine PMMA puis développés. Lors de la métallisation, une gravure par IBE en orientant l'échantillon pendant une courte période, a permis de nettoyer l'échantillon avant la déposition de métal.

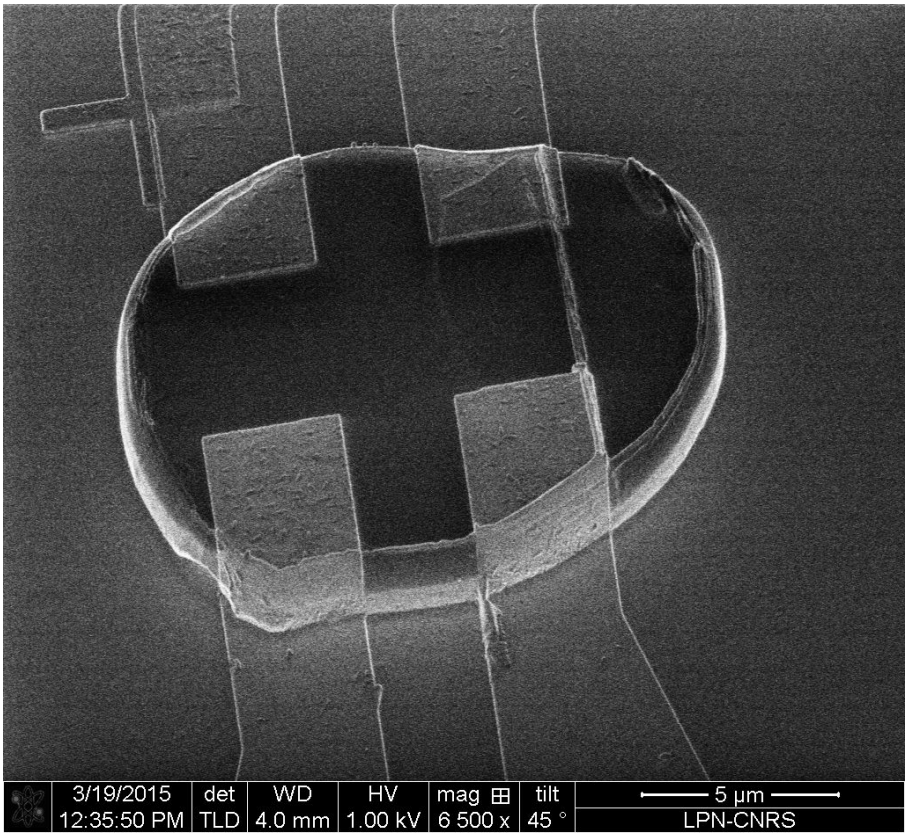

Figure 2.29 : *Image par microscope électronique à balayage d'un cristal de h-BN déposé mécaniquement à la surface de graphène épitaxié sur substrat de SiC après déposition de contacts permettant de connecter le graphène sur la tranche.*

2.4.2 Mesures magnéto-transport :

Sous champ magnétique, le comportement des électrons d'un système est modifié par l'apparition de niveaux de Landau dans la dispersion électronique traduisant l'effet de la force de Lorentz sur des charges électriques. La conductance dans la direction transverse au sens de polarisation du courant est alors modifiée et croit linéairement avec la densité de charge. On définit ainsi la résistance de Hall R_H comme :

$$R_H = -\frac{1}{en}$$

A partir de cette mesure, on peut alors déterminer la mobilité électronique d'un système en se plaçant dans le modèle de Drude semi-classique. Dans ce cas, la conductivité est proportionnelle à la mobilité μ, la densité de porteur et la charge de l'électron e :

$$\sigma = ne\mu$$

On obtient ainsi la mobilité d'un système électronique par :

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \frac{1}{\rho R_H e^2}$$

où ρ et σ sont respectivement la résistivité et la conductivité à champ magnétique nul.

Des mesures effectuées sur le même type de graphène sans encapsulation ont montré des valeurs typiques de mobilité jusqu'à 1000 $cm^2/(Vs)^{-1}$ à température ambiante, pour des densités de porteurs de charge d'environ 10^{13} cm^{-2}. Les mesures obtenues sur les dispositifs protégés par h-BN sont présentées

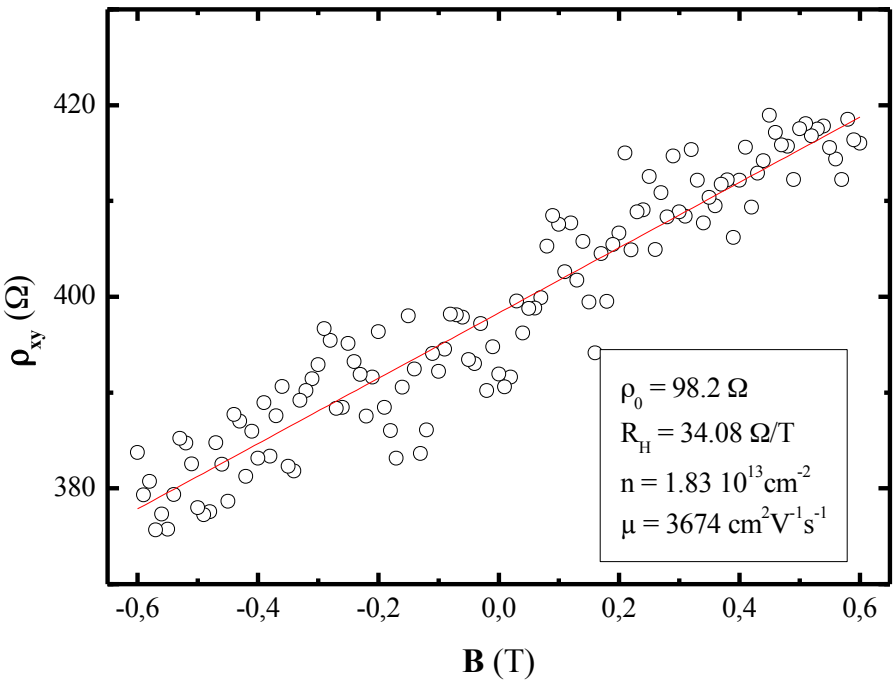

Figure 2.30 : *Dépendance sous champ magnétique de la résistance transverse d'une barre de Hall de graphène encapsulée entre h-BN et SiC.*

Ces résultats présentent une nette amélioration de la conductivité et une augmentation de la mobilité 3,6 fois supérieure à celle obtenue sans h-BN à densité électronique équivalente. On constate cependant une augmentation du bruit électronique. Par ailleurs, les mesures à basse température ont été effectuées mais aucun contact n'a résisté bien que le comportement à température ambiante ait été retrouvé en réchauffant. Cette augmentation est attribuée à la protection de la couche active de graphène par le h-BN lors des processus de lithographie

impliquant des résines pouvant altérer les propriétés de conduction du graphène non protégé. Par ailleurs, la très faible rugosité du h-BN est essentielle dans la minimisation des interactions entre la couche de protection et le graphène.

Le tableau de la Figure 2.31(a) regroupe les mobilités et densités de charges surfaciques de trois types de dispositifs. Le résultat obtenu sur h-BN/graphène/h-BN est tiré de réf [51] dont la courbe de mobilité en fonction de la densité de porteurs est représentée Figure 2.31(b). En considérant la densité de charge obtenue avec les échantillons encapsulés, une nette amélioration de la mobilité de nos dispositifs est envisageable en réduisant la quantité de porteurs du graphène comme observée dans le graphique de la figure.

	Mobilité électronique ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Densité de charge surfacique (cm^{-2})
Pristine Graphene/SiC	~1000	$\sim 10^{13}$
h-BN/Graphene/SiC	3674	$1.8\ 10^{13}$
h-BN/Graphene/h-BN[51]	40 000	$\sim 4\ 10^{12}$

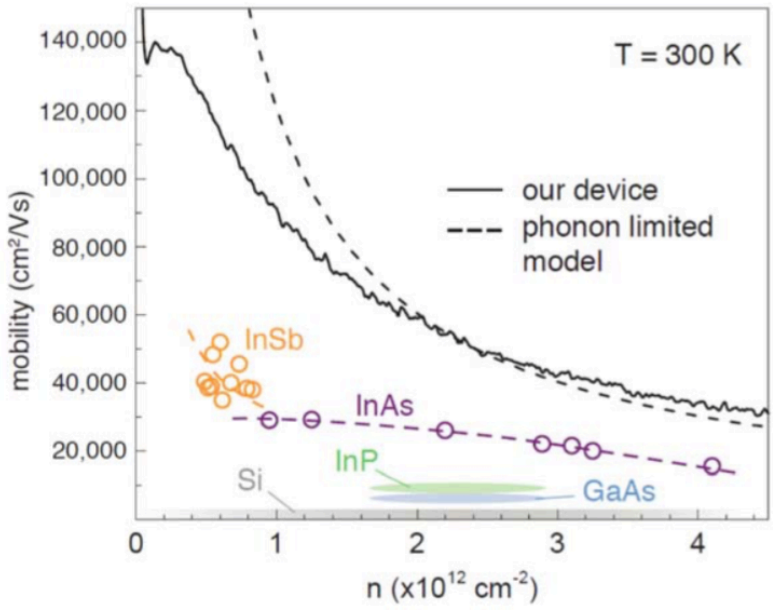

Figure 2.31 : *Tableau récapitulatif des mobilités et des densités de charge électronique pour différentes configurations d'encapsulation de graphène (a). Dépendance de la mobilité électronique d'un échantillon de graphène encapsulé par du h-BN en fonction de la densité de charge dans le graphène (b). Image tirée de* [51].

Des dispositifs multi-terminaux ont été réalisés sur du graphène epitaxié préalablement encapsulé avec des cristaux de h-BN montrant une nette amélioration de la mobilité électronique. Ces résultats obtenus pour du graphène fortement dopé, sont comparés avec des dispositifs avec grille électrique permettant de réduire la densité de charge et ainsi augmentant la mobilité. Différentes méthodes pour réduire la densité de charge dans nos dispositifs sont envisageables ce qui permettrait de confirmer la qualité électronique des couches de graphène épitaxial, plateforme propice aux études fondamentales et au développement industriel.

2.5 Conclusions

L'utilisation du graphène comme plateforme pour effectuer la spectroscopie par rayon X sur un matériau tel que le h-BN a permis de résoudre certains problèmes de mesure liés au caractère isolant du h-BN. Ainsi, des mesures de spectroscopie par rayon X ont pu être effectués pour la première fois sur du h-BN multicouche. Ces mesures ont permis d'identifier les possibles défauts structurels au sein des cristaux de h-BN ainsi que le type d'empilements.

Une analyse par absorption X a permis de détecter des fautes d'empilements avec une combinaison de deux types d'empilement. Ces résultats permettent d'envisager une étude plus systématique de la composition chimique de différentes sources de cristaux de h-BN et l'identification de défauts susceptibles de jouer un rôle dans la réponse optique du h-BN. Des mesures de photoémission résolues en angles sont présentées montrant pour la première fois la structure de bande du h-BN multicouche. Une étude de l'interaction électronique entre le graphène et le h-BN peut être envisagée en sondant la structure de bandes d'une hétérostructure composée de couches de h-BN plus minces dans des orientations relatives différentes.

Des dispositifs à partir de graphène épitaxié encapsulés par des cristaux de h-BN de haute qualité cristalline ont été réalisés afin de protéger le graphène des polluants potentiels lors de la fabrication et des mobilités triplées ont pu être obtenues à forte densité de porteurs. L'utilisation de couches de h-BN plus minces permettrait d'implémenter une grille utilisant les propriétés diélectriques du h-BN pour moduler la densité de porteurs dans le graphène et ainsi atteindre des mobilités plus importantes. L'hydrogénation après croissance du graphène a aussi démontré l'amélioration de la mobilité de couches de graphène épitaxial par le remplissage des liaisons pendantes du substrat de SiC, responsable du fort dopage intrinsèques de ce type de couches. Cette procédure associée à l'encapsulation du graphène par les couches de h- BN avant le processus de fabrication permettrait d'optimiser simplement les propriétés électroniques du graphène.

Chapitre 3

Jonctions MoS_2-GaN(0001) : Alignement de bandes et formation de dipôle d'interface

Ce chapitre est composé de 3 parties : la première partie présente la croissance et la méthode de transfert utilisée pour former l'hétérostructure MoS_2/GaN(0001). Ensuite, une étude par spectroscopie Raman, photoluminescence et cathodo-luminescence a été réalisée afin de sonder la réponse optique de l'hétérostructure en comparant les différentes configurations avant et après sa formation. Finalement, une analyse de l'environnement électronique de l'hétérostructure a été faite en sondant le comportement des électrons de niveau de cœur et de valence par spectroscopie de photoémission. L'environnement chimique a été étudié par photoémission de niveau de cœur et les propriétés de la structure électroniques, résumées dans un diagramme de bandes, ont été obtenues par photoémission résolue en angle.

3.1 Motivations

Parallèlement à l'étude des propriétés intrinsèques des matériaux bidimensionnels, les hétérostructures de van der Waals offrent de nombreuses possibilités par l'empilement de ces matériaux 2D. Ces assemblages, composés de divers matériaux 2D et dont les propriétés électroniques varient (semi-métal, semi-conducteur, isolant), sont susceptibles de présenter de nouvelles propriétés, différentes de celles des matériaux seuls et ainsi créer une grande variété de dispositifs. En effet, l'empilement de matériaux 2D permet d'envisager un nombre illimité d'architecture créant de nouveaux dispositifs ou des structures permettant d'imiter les propriétés de matériaux standard avec un contrôle couche par couche des interactions au sein de ces méta-matériaux.

Bien que l'étude des matériaux 2D se concentre sur leur nature bidimensionnelle, l'interface de ces matériaux avec leur environnement proche comme des matériaux 3D est un sujet

crucial dans l'implémentation de dispositifs. Une grande attention s'est donc portée sur la nature de cette interface, en particulier avec le substrat. Ainsi l'utilisation du nitrure de bore hexagonal, matériau 2D isolant et inerte étudié dans le chapitre précédent, a permis de révéler les propriétés électroniques intrinsèques de matériaux 2D améliorant, ou plutôt en réduisant, le couplage hors plan. Une alternative très intéressante est d'utiliser cette interface pour créer des nouveaux types de structures électronique. En effet plusieurs études [44], [45] ont montré la possibilité d'utiliser des matériaux volumiques couplés avec des matériaux 2D pour obtenir des dispositifs intégrés.

Une des briques élémentaires de ces dispositifs électroniques est la jonction P-N. La formation de ce type de jonction peut être naturellement créée au sein d'une hétérostructure composée de matériaux semi-conducteurs volumiques (3D) ou 2D. Le disulfure de molybdène (MoS_2) est l'un des semi-conducteurs bidimensionnels le plus étudié avec des propriétés électroniques et optoélectroniques remarquables [178]. Son étude en tant que semi-conducteur ainsi que son intégration dans diverses hétérostructures a permis une meilleure compréhension des interactions électroniques à l'interface des hétérostructures de van der Waals.

La famille des semi-conducteurs du groupe III-N [179], à base de nitrure (GaN, AlN, InN et leurs alliages), est composée de matériaux incontournables dans l'optoélectronique actuelle. Ils ont prouvé leur utilité en tant que sources de lumière compactes possédant une bonne efficacité énergétique, mais sont également de bons candidats pour l'électronique de haute puissance [180] et de haute température [181]. Beaucoup de recherche ont été menées dans le but d'améliorer les performances des dispositifs à base de GaN et des progrès significatifs ont été obtenus dans le domaine des LED [182], [183], des diodes laser [184] et des transistors [185].

Par ailleurs, ces propriétés semi-conductrices du nitrure de gallium en font un matériau parfait pour l'intégrer dans des dispositifs électroniques combinés avec les matériaux 2D [44], [46], [186]–[188]. De plus, dans la fabrication d'hétérostructures à base de semi-conducteurs, l'alignement épitaxial permet d'obtenir plus facilement des interfaces propres favorisant un transport vertical dans l'hétérostructure. Par ailleurs, la croissance de GaN non-contraint reste encore un défi technologique. L'utilisation de matériaux 2D dont les paramètres de mailles sont proches (Figure 3.1) en tant que substrat de croissance pourrait permettre de résoudre ces difficultés en fonctionnalisant l'interaction substrat couche active. La faible différence entre

les paramètres de mailles du MoS_2 et du GaN en fait un couple idéal dans la fabrication de ce genre d'hétérostructure 2D/3D.

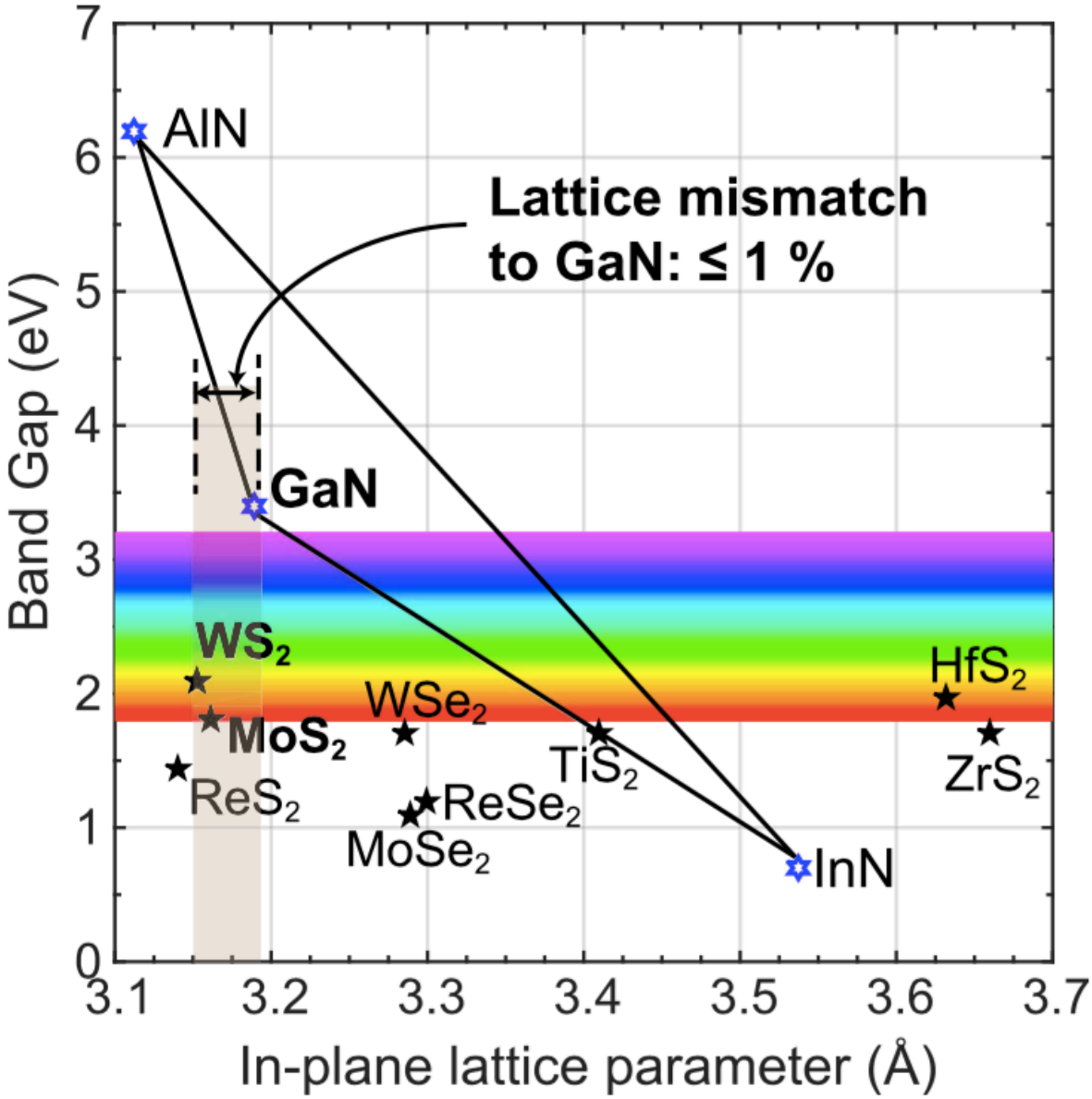

Figure 3.1: *Diagramme regroupant la bande interdite des matériaux de la famille des III-Nitrure et de certains matériaux 2D en fonction de leurs paramètres de maille tiré de* [189].

3.2 Préparation de l'hétérostructure MoS_2-GaN

Dans cette partie est présentée la croissance des couches ainsi que la méthode de transfert utilisée pour former l'interface MoS_2/GaN(0001). Avant et après chaque croissance, une étude par spectroscopie Raman de la signature vibrationnelle des couches formées est effectuée afin de s'assurer de la qualité structurelle des couches.

3.2.1 Croissance de GaN sur SiC

Dans un premier temps, 250 nm de GaN ont été déposés en épitaxie par jet moléculaire assisté par plasma sur un substrat de SiC(0001). La croissance a été effectuée à 730°C sous fort flux de Gallium afin de l'optimiser en contrôlant la déposition couche par couche. Durant la croissance, une cellule de magnésium a été utilisée en chauffant à 375°C afin de réduire la densité de porteur de charge du GaN et introduire un dopage p [190], [191]. Pour ce type de croissance, une concentration de trous n_H a pu être mesurée pour différents taux de Mg suggérant un niveau de Fermi proche de la bande de valence sous certaine condition[190]. L'alignement des bandes électroniques par rapport au niveau de Fermi sera par la suite mesuré en photoémission.

Des mesures en spectroscopie Raman (Figure 3.2) ont été effectuées avant et après la croissance de GaN. Ces spectres permettent d'obtenir la signature vibrationnelle des échantillons observés. On remarque dans chaque courbe la contribution du substrat SiC, avec l'apparition de deux nouveaux pics dans le spectre du GaN/SiC (courbe bleue). Comme dans le cas du graphène et du h-BN dont la signature vibrationnelle a pu être observée dans le chapitre précédent, la structure hexagonale wurtzite du GaN impose des modes vibrationnelles dont les symétries sont reliées à la maille unitaire. Les deux contributions observées dans la courbe bleue correspondent aux modes de vibrations E_2 et A_1 du GaN aux décalages Raman 569 et 735 cm^{-1} respectivement. Ces modes proviennent des vibrations dans le plan et hors du plan respectivement [192] comme schématisé par les inserts Figure 3.2. La présence de ces modes confirme la structure hexagonale wurtzite du GaN [192].

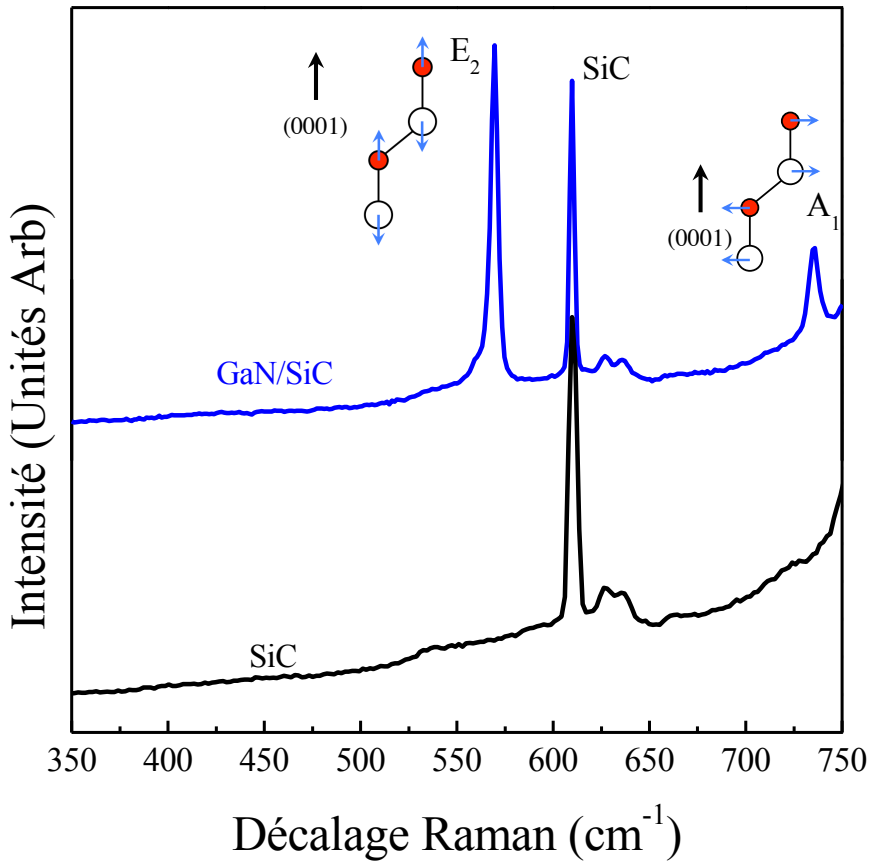

Figure 3.2: *Spectres de l'intensité Raman en fonction du décalage Raman observés pour le substrat de SiC (courbe noire) et après la croissance de GaN (courbe bleue).*

3.2.2 Croissance de MoS_2 sur Si/SiO_2

Le MoS_2, quant à lui, provient d'une croissance par vapeur chimique sur substrat de Si/SiO_2. La croissance des échantillons de disulfure de molybdène (MoS_2) est réalisée par des collaborateurs de l'université de Pennsylvanie en suivant une procédure reproductible [193]. Cette procédure permet d'obtenir de larges cristaux par déposition en vapeur chimique à la surface d'un substrat de silicium dont la surface a été oxydée (Si/SiO_2). Le substrat est placé dans un four muni d'un tube en quartz. Des microgouttes d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium saturé sont déposées puis déshydratées aux coins du substrat qui a été préalablement recouvert de « cholate » de sodium. Le substrat est placé au centre du tube et chauffé à 800°C. Une pastille de 25 mg de soufre est disposée sur un morceau de Si, le tout placé en amont du flux de circulation de gaz dans le four afin que la température dans cette

région soit de 150°C. Un flux de diazote (N_2) est alors utilisé pour ramener les vapeurs de soufre vers l'échantillon durant une période de croissance de 30 min.

Les centres de nucléation des cristaux de MoS_2 sont aléatoirement répartis sur la surface du substrat. Due aux symétries internes du MoS_2, la croissance s'effectue alors sous la forme de triangles. Le nombre de couches et les dimensions latérales dépendent alors de la proximité du centre de nucléation par rapport à la source de molybdène déposée sur le substrat de Si/SiO_2. A l'échelle de la monocouche, l'extension spatiale latérale du MoS_2 peut aller jusqu'à quelques centaines de microns.

La Figure 3.3 présente les spectres Raman du substrat de SiO_2/Si et du MoS_2 après la croissance. L'apparition des modes vibrationnels latéraux E^1_{2g} et orthogonaux A_{1g} des atomes du MoS_2 dans la courbe bleue indique la présence de cristaux de MoS_2. La distance relative entre ces deux pics de 19 cm^{-1} confirme la présence d'un mono-feuillet de MoS_2 [111].

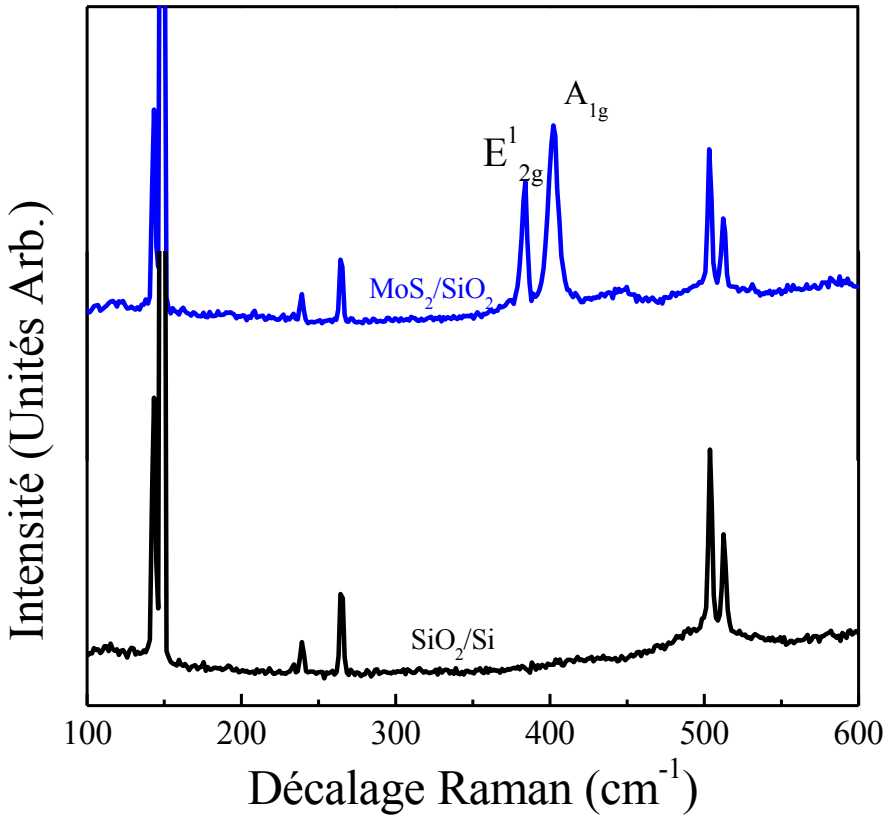

Figure 3.3: *Spectres de l'intensité Raman en fonction du décalage Raman observés pour le substrat de SiO_2/Si (courbe noire) et après la croissance de MoS_2 (courbe bleue).*

3.2.3 Transfert de MoS_2 sur GaN

L'hétérostructure a été obtenue par transfert humide de MoS_2 sur du GaN/SiC. Le transfert de MoS_2 débute par l'enduction sous centrifugation de résine polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à la surface du substrat sur lequel le MoS_2 a été préparé, ici un cristal de Si/SiO_2 (Figure 3.4(a)). Grâce aux propriétés hydrophobes de cette résine, il est alors possible de faire flotter l'ensemble à la surface d'une solution aqueuse. En utilisant une solution d'hydroxyde de potassium (KOH), on peut alors graver petit à petit l'interface entre le substrat et la résine/les cristaux de MoS_2 et ainsi décoller le film de PMMA ainsi que le MoS_2 qui restera en contact avec ce dernier (Figure 3.4(b)). Après quelques heures de gravure, le substrat de Si/SiO_2 sera complètement découplé du film PMMA-MoS_2 et va donc couler au fond du bécher. Il est alors possible de récupérer le film sur n'importe quel substrat, ici la croissance de GaN sur SiC, et après quelques nettoyage successifs dans de l'eau dé-ionisée, on peut alors enlever le PMMA en plongeant l'ensemble substrat-film dans de l'acétone (Figure 3.4(c)). Pour améliorer l'interface entre les deux matériaux, un recuit ultra vide pendant 1 heure est effectué après le transfert. Cette étape permet d'améliorer l'interface entre le MoS_2 et le substrat. Les modifications de cette interface avant et après transfert seront étudiées en photoluminescence par la suite.

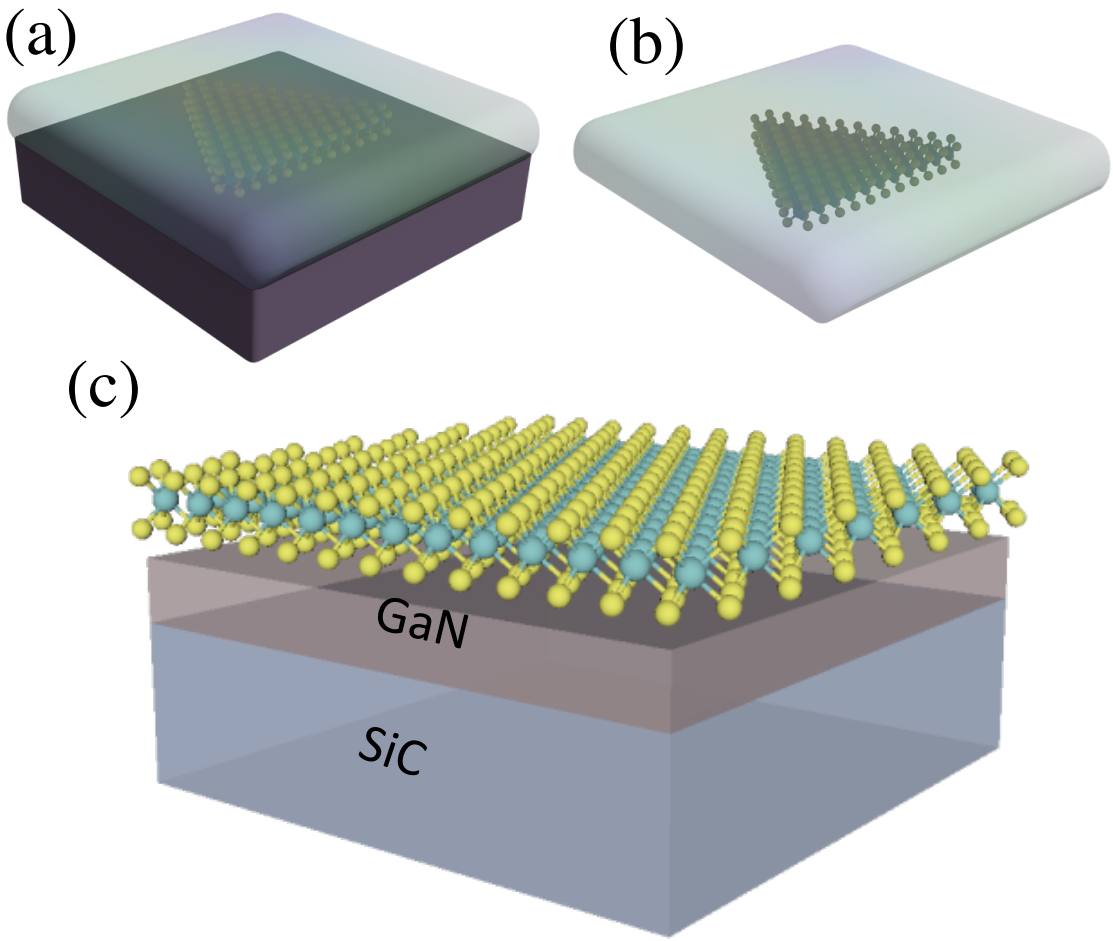

Figure 3.4 : *Schéma du processus de transfert de MoS_2 sur GaN/SiC. Les étapes du transfert commencent par l'enduction de résine PMMA sur la surface du substrat de Si/SiO_2 support de la croissance des cristaux de MoS_2 (a). La deuxième étape (b) consiste à graver légèrement le substrat à l'interface MoS_2/SiO_2 afin de décoller les cristaux du substrat et finalement déposer le film ainsi obtenu sur le substrat souhaité. Une étape de recuit permet enfin d'obtenir une hétérostructure MoS_2/GaN avec une interface propre (c).*

En observant au microscope optique nos cristaux de MoS_2 avant (Figure 3.5(a)) et après le transfert (Figure 3.5(b)), on peut dans un premier temps s'assurer que ce transfert n'affecte pas la structure des échantillons à l'échelle micrométrique. On constate donc que la forme triangulaire des échantillons est conservée et qu'aucun défaut structurel n'apparait à cette échelle.

A l'aide d'un transfert humide, il a été possible de transférer des cristaux de MoS_2 monocouches, dopés naturellement en électrons, de plusieurs centaines de microns de larges sans altérer leurs aspects microscopiques. Ces cristaux ont été transférés sur plusieurs couches de GaN préalablement dopé p. Dans la suite, des mesures de spectroscopie de photoémission

vont permettre de confirmer l'environnement chimique de cette jonction P-N et une étude en spectroscopie Raman permettra de sonder les contraintes entre les deux matériaux.

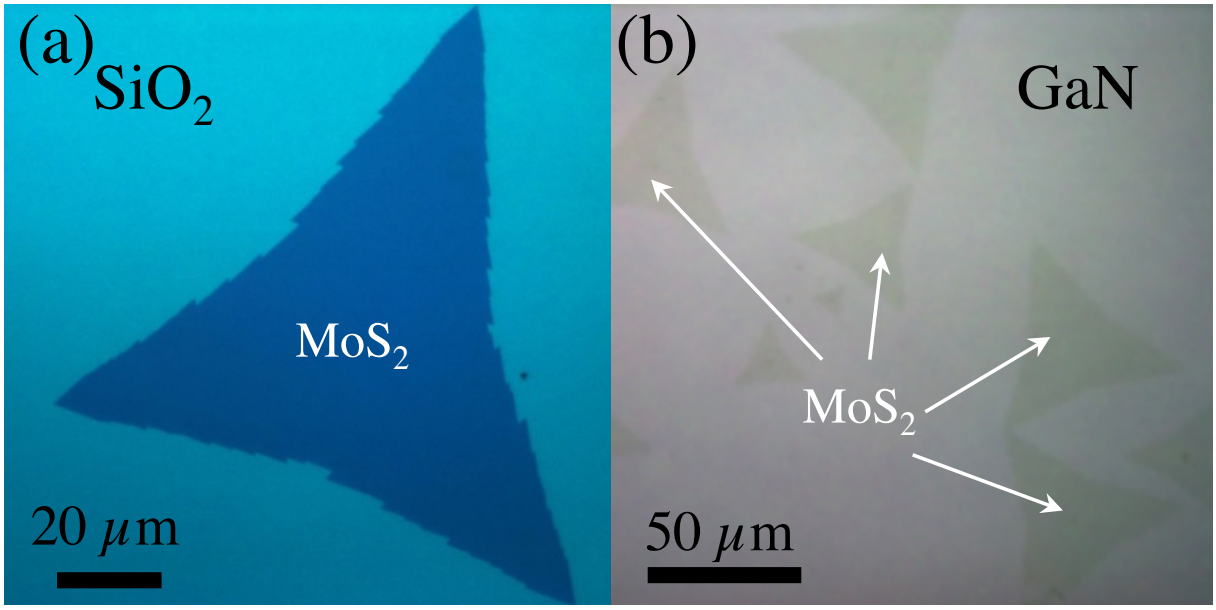

Figure 3.5: *Images optiques d'un cristal monocouche de MoS_2 sur substrat de Si/SiO_2 (a) et sur GaN/SiC(b).*

3.3 Etude optique de l'hétérostructure MoS_2-GaN

Après la formation d'hétérostructures n-MoS_2/p-GaN par transfert, il est nécessaire de contrôler différents aspects liés à l'interface. Cette partie se focalise sur la réponse optique de l'hétérostructure MoS_2/GaN en sondant l'effet du transfert sur les propriétés vibrationnelles et excitoniques de chaque matériau. Pour cela, une comparaison des spectres Raman du MoS_2 sur substrat de croissance et après transfert sur GaN est effectuée afin d'évaluer les variations de contraintes et de dopage engendrées par le changement d'environnement. Les modifications de la réponse excitonique du MoS_2 et du GaN avant et après le transfert sont ensuite sondées par photoluminescence et cathodo-luminescence ce qui permet d'étudier l'évolution des propriétés électroniques lors de la formation de l'interface.

3.3.1 Analyse vibrationnelle du MoS_2 de l'hétérostructure MoS_2-GaN

Bien que le MoS_2 et le GaN possèdent tous deux une structure hexagonale, la différence de paramètre de maille suggère une possible contrainte des matériaux lors de la formation de l'hétérostructure. Cette contrainte peut générer des modifications importantes de la structure électroniques [121] jusqu'à la création de bandes interdites dus à des interactions dite de « Moiré » par ailleurs observées dans le cas d'hétérostructure h-BN/graphène [169] ou encore MoS_2/graphène [122]. En utilisant la spectroscopie Raman, il est possible d'estimer les variations de contraintes subies par les matériaux, en particulier dans le cas du MoS_2 dont le caractère bidimensionnel rend ses réponses vibrationnelles sensible aux variations de contraintes et de dopage.

La spectroscopie Raman permet en effet de sonder les propriétés vibrationnelles des matériaux via l'interaction lumière-matière. En particulier, les modes vibrationnels latéraux E^1_{2g} et orthogonaux A_{1g} des atomes du MoS_2 vont entrer en interaction avec la lumière incidente qui va être réémise avec un décalage en fréquence donné par rapport à la fréquence de l'excitation incidente. En utilisant un laser vert de longueur d'onde 532 nm, on observe (Figure 3.6(a)) la contribution de ces modes vibrationnels avec un décalage Raman d'environ 383 et 402 cm^{-1} respectivement avant transfert, sur substrat Si/SiO_2 (courbe bleue). L'écart entre les deux pics d'environ 19 cm^{-1} est en bon accord avec les résultats attendus pour un cristal de MoS_2 monocouche [111]. Après le transfert sur substrat GaN (courbe noire), on peut constater une modification de la position des pics vers les fréquences supérieures de 1,6 cm^{-1} pour le pic E^1_{2g} et 1,8 cm^{-1} pour le pic A_{1g}. Ces variations peuvent s'expliquer par le changement d'environnement du MoS_2 lors du transfert. Figure 3.6(b) présente la cartographie spatiale de la différence entre les positions des pics E^1_{2g} et A_{1g} de deux cristaux transférés sur GaN/SiC. On constate que sur les deux cristaux transférés qui ont été mesurés, la répartition de cette quantité n'est pas uniforme, mais globalement supérieure au cas sur SiO_2 avec des valeures comprises entre 19,7 et 20,2 $cm^{-1`}$. Par ailleurs, la forme des pics n'évolue pas lors du transfert indiquant la conservation de la qualité vibrationnelle des modes et donc la qualité du transfert.

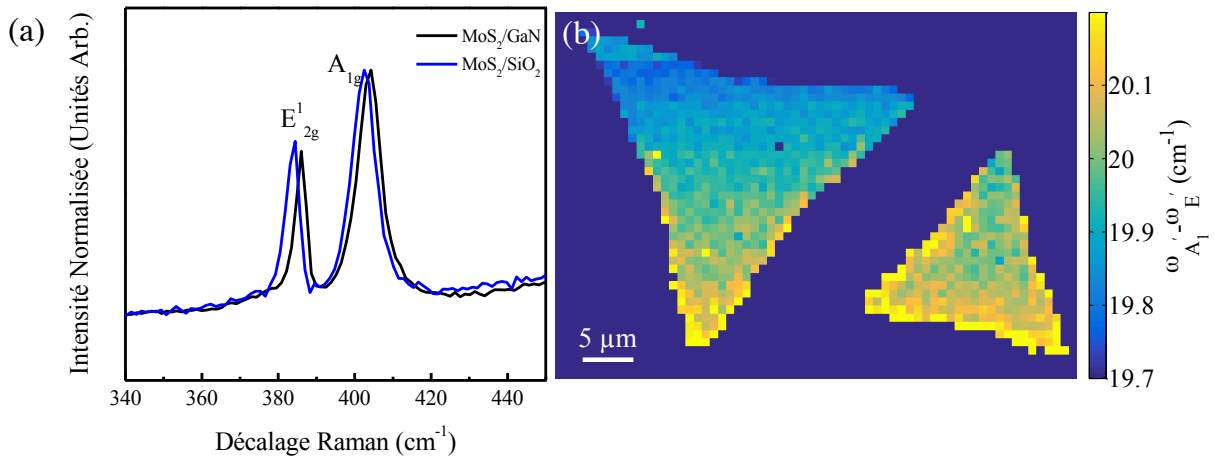

***Figure 3.6** : (a) Comparaison des spectres Raman d'un cristal de MoS_2 mono-couche sur substrat de SiO_2/Si (courbe bleue) et sur GaN/SiC (courbe noire) pour une excitation laser de 532 nm. (b) Cartographie spatiale de la différence relative entre les postion des pics E^1_{2g} et A_{1g} pour l'hétérostructure MoS_2/GaN avec la même excitation laser.*

Le décalage vers les fréquences supérieures du pic E^1_{2g} peut être attribué à une contrainte additionnelle subite par le MoS_2 lors du transfert [194]. Il est possible d'estimer la contrainte bi-axiale subit par le MoS_2 en utilisant la formule suivante [195]: $\partial\varepsilon_{biaxiale} = -\frac{1}{2\gamma}\frac{\partial\omega}{\omega_0}$ où ɣ est le paramètre de Grüneisen est vaut 0.54 pour le pic E^1_{2g} [196] et $\partial\omega$ est la difference en fréquence du pic E^1_{2g} sur SiO_2 et sur GaN (où le MoS_2/SiO_2 est pris comme référence). Cette variation de contrainte est alors estimée à $\partial\varepsilon_{biaxiale} \approx -0.4 \pm 0.1\% < 0$ pour le MoS_2 sur SiO_2 et sur GaN. Cette contrainte inférieure à 1 % est attribuée à l'orientation relative entre la maille du GaN et du MoS2 qui n'est pas observée en alignement épitaxial lors d'une étude similaire [44]. Dans cette expérience, la croissance du MoS2 a été effectuée directement sur le GaN en relation épitaxiale. Les observations par spectroscopie Raman ont permis de constater l'absence de contrainte supplémentaire dans le MoS_2 comparés au cas sur SiO_2 Figure 3.7.

La variation de fréquence du pic A_{1g} peut être attribuée à la fois à la variation de contrainte entre les deux substrats et à une variation de dopage. Bien que la présence d'une variation de contrainte biaxiale d'environ 0,4 % soit clairement constatée, la variation de dopage ne peut être évaluée précisément sur la seule base de la position de ce pic. Néanmoins, une comparaison des bandes électroniques de l'hétérostructure est tracée dans la partie suivante, donnant certains éléments de réponses. Le décalage Raman du pic A_{1g} constaté dans réf [44] est similaire à celui observé Figure 3.6 et a été attribué à l'interaction de van der Waals inter-

couches dont le décalage augmente avec le nombre de couches indépendamment de la nature de la couche. Ainsi, cela suggère que la nature des interactions à l'interface est dominée par l'interaction de van der Waals renforçant l'interprétation des mesures XPS.

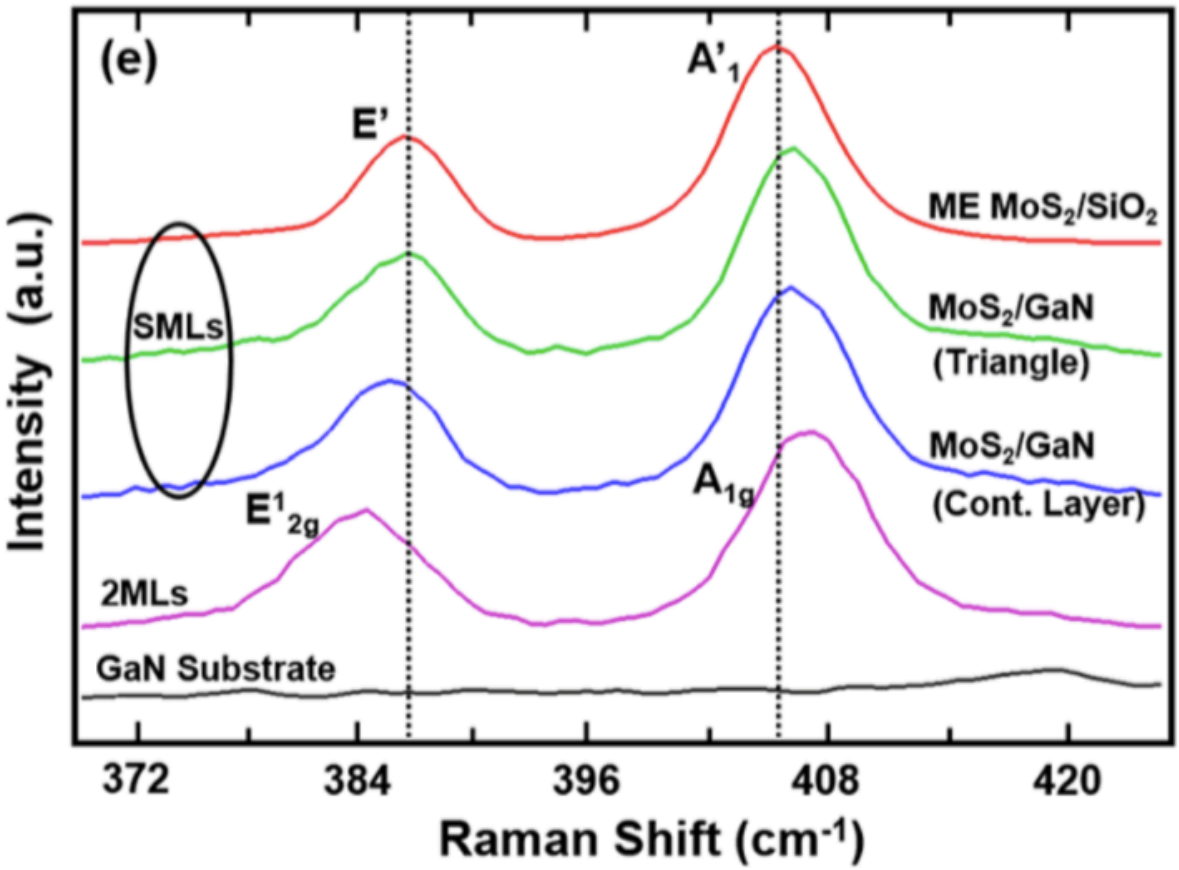

Figure 3.7: *Spectres Raman pour des échantillons de MoS_2/SiO_2 mécaniquement exfoliés (courbe rouge) MoS_2/GaN sur des triangles isolés (courbe verte) , MoS_2/GaN en film continu (courbe bleue), MoS_2 bicouche (courbe violette) et GaN seul (courbe noire) tirés de réf* [44].

Une cartographie de la réponse Raman (Figure 3.8) de ces deux pics a été effectuée afin d'évaluer la répartition des variations d'intensité et de décalage Raman. Les Figure 3.8 (a) et (b) montrent les variations d'intensité du pic E^1_{2g} et A_{1g}, respectivement, confirmant l'homogénéité de l'intensité Raman, prouvant ainsi la haute qualité de ces cristaux ainsi que l'absence de défauts induits lors du transfert. On constate la présence d'une partie plus intense au centre du plus gros cristal dans chaque cartographie, qui correspond à la tendance attendue pour un bicouche MoS_2 [197]. On observe dans les Figure 3.8 (c) et (d) une homogénéité

spatiale de la position des pics illustrant la contrainte uniforme subite par le MoS_2 sur de larges domaines.

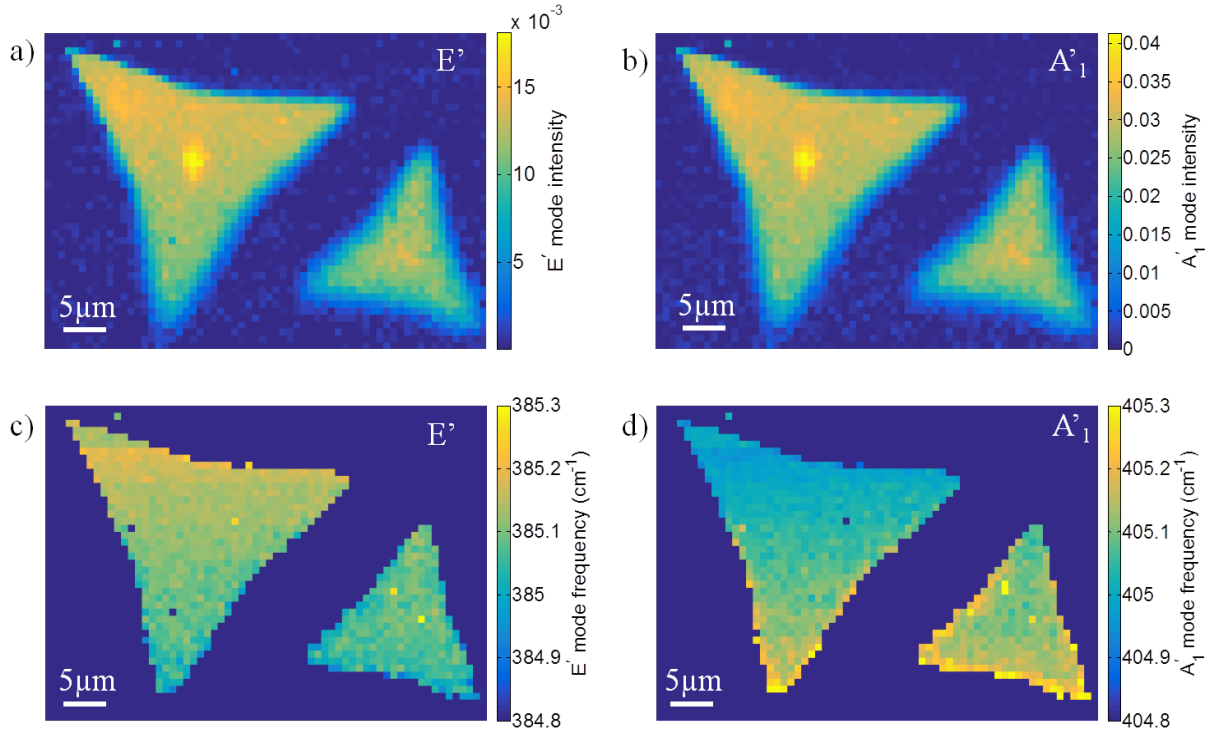

Figure 3.8: *Cartographie spatiale des contributions Raman caractéristiques du MoS_2 à excitation laser de 532 nm, présentant la répartition spatiale de l'intensité du pic (a) E^1_{2g} et (b) A_{1g} et du décalage Raman des pics (c) E^1_{2g} et (d) A_{1g} de cristaux de MoS_2 sur GaN/SiC.*

3.3.2 Etude des bandes interdites par photoluminescence et cathodo-luminescence

Des mesures de photoluminescence (Figure 3.9) ont été effectuées sur les cristaux de MoS_2 monocouches avant (courbe noire), après le transfert sur GaN (courbe bleue) puis après le recuit (courbe orange). Dans les courbes après transfert, on constate la présence d'une contribution vers 2,1 eV correspondant une signature vibrationnelle Raman du SiC, substrat de croissance du GaN. La composante principale visible dans chaque spectre est respectivement située à 1,77 eV, 1,84 eV et 1,88 eV et est attribuée à la recombinaison excitonique dans le MoS_2 au point K de la zone de Brillouin. Ce pic principal, nommé pic A,

correspond à la recombinaison des paires électrons-trous entre la bande de conduction et la bande de valence, formées par l'excitation laser. Cette variation de la position du pic A suggère la modification de la structure de bande électronique à travers le transfert puis le recuit. Par ailleurs, du fait du fort couplage spin-orbites inhérent dans le MoS_2, la bande de valence n'est pas dégénérée en spin et on constate donc la présence, dans chaque spectre, d'un épaulement à énergie supérieure généralement nommé pic B, et qui provient de la recombinaison excitonique entre la bande de conduction et la bande de valence d'énergie de liaisons supérieures. La position de ce pic évolue également avec la même tendance que le pic A supportant l'hypothèse d'une modification de la structure de bande. Une telle variation de la recombinaison excitonique a déjà été observée dans le MoS_2 et attribuée à une variation de contrainte modifiant la structure de bande [121]. Ici, le changement de substrat induit clairement une variation de l'environnement susceptible de faire évoluer la réponse excitonique. Plus marquant encore est la variation de la position des pics après recuit, confirmant la nécessité de ce type de traitement thermique après transfert afin de révéler la réponse excitonique sans contaminant.

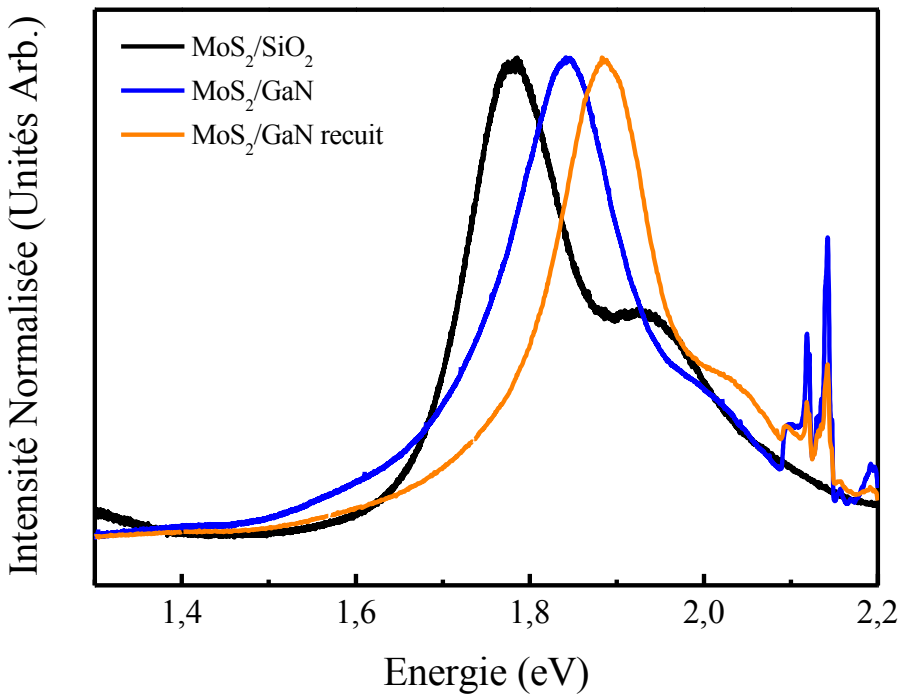

Figure 3.9: *Comparaison des spectres de photoluminescence d'un cristal de MoS_2 mono-couche sur substrat de SiO_2/Si (courbe bleue) et sur GaN/SiC avant recuit (courbe noire) et après recuit (courbe orange) pour une excitation laser de 532 nm. La contribution vers 2,1 eV*

dans les courbes bleue et orange correspond à la signature Raman du SiC, substrat de croissance du GaN.

En bombardant le GaN d'un faisceau d'électrons énergétique ayant une tension d'accélération de 2 kV, il est possible de rentrer en interaction avec les électrons de valence des couches supérieures (environ 20 nm de profondeur). Le faisceau incident va alors exciter ces électrons de valence vers la bande de conduction du GaN créant des paires électron-trous. Lors de la recombinaison excitonique associé a une paire électron-trou, un photon va être généré d'énergie égale à la séparation énergétique entre les membres de cette paire, c'est à dire la bande interdite du GaN.

La Figure 3.10(a) présente une cartographie de l'intensité de la réponse optique d'un cristal de MoS_2 sur substrat GaN lors d'une excitation par cathodo-luminescence à température ambiante. On identifie clairement la présence du cristal de MoS_2 par son aspect triangulaire mis en avant par une intensité plus importante de la réponse de cathodo-luminescence du GaN. Cette nette augmentation (x 2,5) suggère une forte interaction entre le MoS_2 et GaN intensifiant la réponse de cathodo-luminescence du GaN dont l'origine pourrait être le sujet d'une étude extensive.

A partir de cette cartographie, les spectres de cathodo-luminescence Figure 3.10(b) sont extraits dans les régions représentées par un carré bleu pour le GaN et rouge pour l'hétérostructure correspondant aux courbes bleue et rouge respectivement. Chaque courbe présente un pic centré en 3,41 ± 0.01 eV correspondant à la bande interdite optique du GaN à température ambiante, en accord avec de précédents résultats[198]. En considérant l'énergie de liaison de la paire excitonique d'environ 0.02 eV[199], un ajustement de la valeur de la bande interdite optique doit être effectué afin d'obtenir la bande interdite électronique. On peut ainsi en déduire une valeur de bande interdite d'environ 3.43 eV± 0.01 eV. On constate l'apparition d'un épaulement dans la réponse de l'hétérostructure située à 3,30 eV qui pourrait provenir d'états générés par la présence du MoS_2 ou par le transfert dans la structure de bande du GaN.

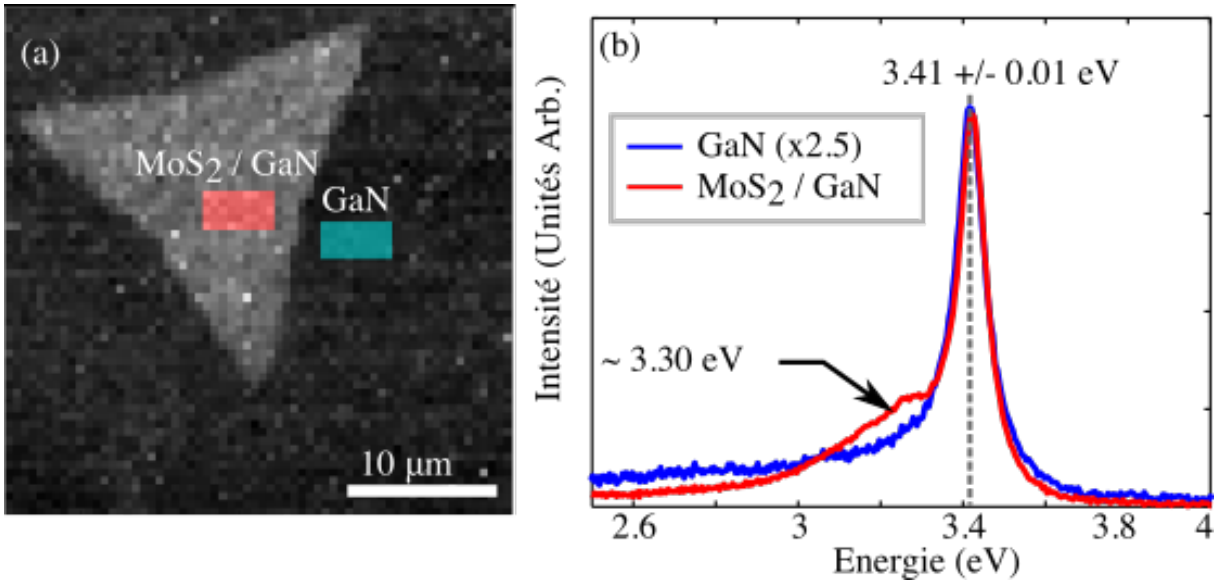

Figure 3.10: *(a) Cartographie de l'intensité et (b) spectres de cathodo-luminescence d'un cristal de MoS2 sur GaN/SiC avec une tension d'accélération de 2kV permettant de sonder les couches supérieures du GaN sur environ 20 nm. La courbe bleue en (b) correspond à la réponse du GaN seul intégré sur le carré bleu dans (a) et la courbe rouge révèle la cotribution de l'hétérostructure MoS_2/GaN intégrée sur le carré rouge en (a).*

La formation de l'interface MoS_2/GaN a été étudiée par spectroscopie Raman photoluminescence et cathodo-luminescence. Les mesures Raman de l'hétérostructure ont permis de constater la présence de faibles contraintes supplémentaires engendrées par la formation de cette hétérostructure lors du transfert du MoS_2 vers le GaN. Par ailleurs, une combinaison de photoluminescence et de cathodo-luminescence a permis de déterminer la valeur de la bande interdite du MoS_2 et du GaN respectivement en comparant les différentes configurations avant et après transfert.

Dans la suite, une étude de l'interaction électronique entre les deux matériaux est faite en mesurant les niveaux de cœur et les électrons de valence avant et après la formation de l'hétérostructure par spectroscopie de photoémission.

3.4 Etude de la structure électroniques de l'hétérostructure MoS_2-GaN par photoémission

Afin de déterminer la viabilité d'une telle hétérostructure au sein de dispositifs, l'environnement électronique doit être étudié. Des mesures de photoémission de niveau de cœur vont permettre d'examiner l'environnement chimique et les liaisons qui constituent l'hétérostructure en révélant par exemple le degré d'oxydation des couches de MoS_2 et de GaN. Ces mesures vont d'autre part confirmer la nature de l'hétérostructure en identifiant les liaisons à l'interface et ainsi vérifier l'interaction de van der Waals entre les matériaux. Par ailleurs, des mesures résolues en angle vont permettre d'étudier le comportement des électrons de valence à travers l'hétérostructure et de comparer leur comportement lors de la formation de l'interface en mesurant le dopage, le travail de sortie et la distribution de charge à l'interface.

3.4.1 Environnement chimique au sein d'une hétérostructure MoS_2-GaN

Dans le cas d'électrons provenant d'orbitales atomiques, leur énergie de liaison prend des valeurs bien définies qui peuvent être modifiées si ces orbitales sont mises en jeu dans des liaisons chimiques. Les mesures de photoémission de niveau de cœur permettent alors d'inspecter la présence d'espèces sous forme de pic d'intensité situé aux énergies de liaisons spécifiques à leurs orbitales mais également d'observer le type de liaisons présentes. Ce type de mesure permet alors de vérifier la qualité de l'interface de nos hétérostructures à l'échelle de la taille du faisceau.

Dans un premier temps, l'environnement chimique de l'hétérostructure MoS_2/GaN est sondé en photoémission par rayons X sur une large gamme d'énergie. La Figure 3.11 présente un spectre large gamme effectué à énergie de photon $h\nu = 825$ eV sur l'hétérostructure montrant les différentes contributions des orbitales atomiques présentes dans ce système. En attribuant chaque pic aux niveaux de cœur correspondant, on peut observer la présence des espèces chimiques attendues. La présence du pic d'oxygène peut être attribuée soit à la présence d'oxygène adsorbé à la surface lors des différentes étapes de transfert, soit à une oxydation des matériaux. Une mesure résolue des pics susceptibles de participer à des liaisons avec l'oxygène permettrait de confirmer l'un des scénarii.

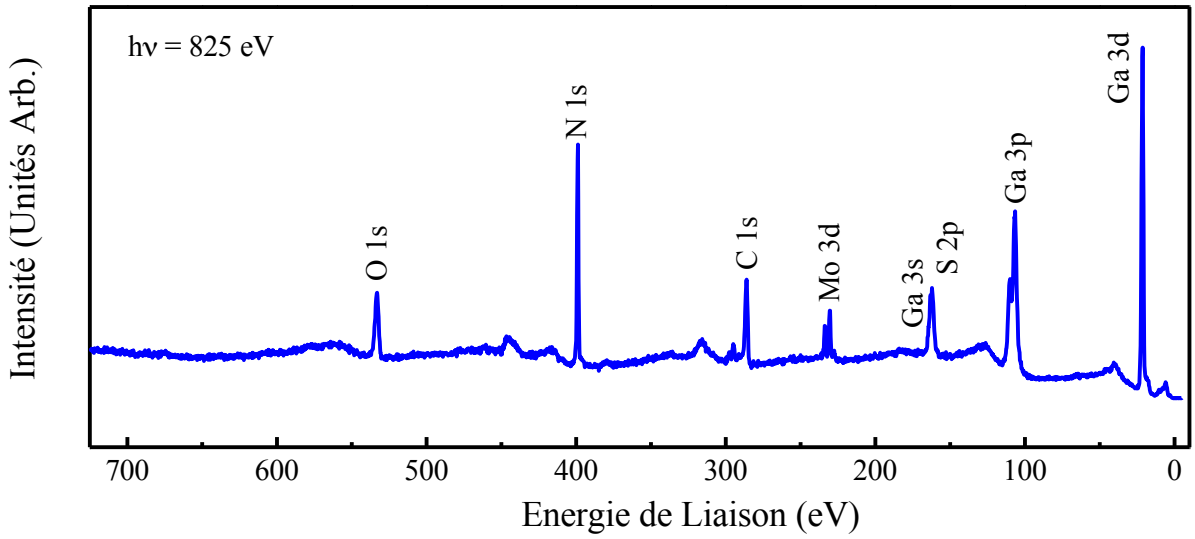

Figure 3.11: *Spectre de photoémission par rayon X obtenu à une énergie de faisceau hν= 825 eV sur une hétérostructure composée de MoS_2 monocouche sur GaN/SiC.*

La Figure 3.12 montre les spectres hautes résolutions de photoémission des niveaux de cœur Ga 3d et Mo 3d mesurés en sensibilité surfacique (hν = 340 eV) sur un échantillon de MoS_2-GaN.

On peut constater que les spectres du Ga 3d Figure 3.12 (a) avant (courbe noire) et après transfert (courbe rouge) sont composés uniquement d'une seule contribution correspondant aux liaisons Ga-N. L'absence de modification de la structure du pic permet d'affirmer la qualité du transfert et l'absence de contaminant sur le GaN. En effet, la présence d'oxygène, observé dans le spectre XPS large gamme, n'est pas associé à des liaisons Ga-O qui auraient contribué à environ 1 eV d'énergie de liaisons supérieures [199], [200], confirmant la qualité de l'hétérostructure. On constate cependant une variation de la position du pic Ga 3d vers les énergies de liaisons inférieures, traduisant une redistribution des charges lors de la formation de l'interface ; cet aspect est détaillé dans la partie suivante.

La dé-convolution des pics de Mo 3d et S 2p Figure 3.12 (b) et (c) présente la stœchiométrie attendue pour des cristaux de MoS_2 et permet de confirmer l'absence de contamination dans le système. Le doublet de l'orbitale Mo 3d a été reconstitué avec un ratio $3d_{3/2}$:$3d_{5/2}$ de 0,66 et une séparation des spins de 3,10 eV [201]. Le pic principal situés à 229,9 eV est attribué au Mo $3d_{5/2}$ pour du Mo^{4+} dans un environnement de souffre [202]. L'épaulement situé à plus basse énergie de liaison correspond à du MoS_2 défectif ou un rapport sous-stœchiométrique

avec des atomes de soufre manquants à l'intérieur est sur les bords du MoS_2 [202], [203]. Cette faible contribution (entre 5 et 15%) n'est pas réellement représentative d'un cristal de MoS_2 vu que l'extension spatiale du faisceau est de l'ordre de 100-150 µm mesurant ainsi plusieurs cristaux avec plus ou moins de défauts. Le léger épaulement à l'énergie de liaison de 226,9 eV correspond à la contribution de l'orbitale S 2s.

Les valeurs obtenues pour les pics de Mo 3d et S 2p sont bien en accord avec un MoS_2 intrinsèquement dopé N [204]. L'absence d'inter-diffusion entre les cristaux et de contamination sur l'ensemble de nos échantillons est confirmée par le fait qu'aucune contribution de liaisons avec d'autre espèces chimiques n'est présente (*i.e.* oxygène ou carbone).

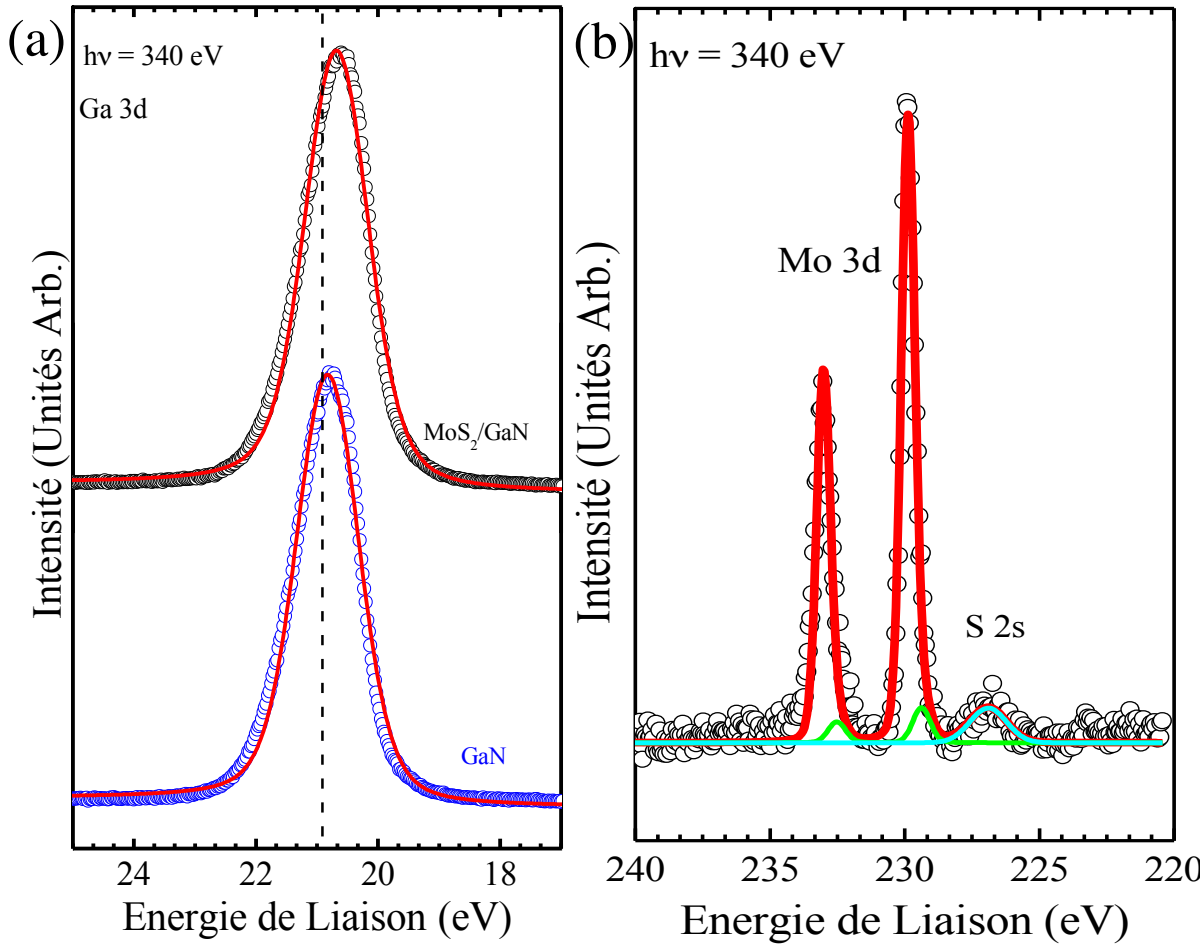

Figure 3.12: *Spectres de photoémission par rayon X des niveaux de cœurs Ga 3d avant (courbe noire) et après (courbe rouge) le transfert de MoS_2 (a), Mo 3d (b) pour une énergie de faisceau hν = 340 eV.*

3.4.2 Structure électroniques à l'interface MoS_2-GaN

La photoémission par rayon X nous renseigne sur l'environnement électronique au sein du système. En effet, les électrons localisés à la surface de notre système peuvent être extraits en rentrant en interaction avec les rayons X. Les électrons avec suffisamment d'énergie sont alors détectés et leur vitesse nous indique l'origine de ces électrons au sein du système. En faisant varier l'énergie du faisceau incident, il est alors possible de sonder plus ou moins en profondeur dans le matériau. En effet, une faible énergie incidente va conduire à la détection d'électrons situés proche de la surface puisque seuls ces électrons auront l'énergie nécessaire pour être éjecter du matériau et donc être détectés. Par la suite, on utilisera les expressions de sensibilité de surface et de volume pour différencier les configurations en énergie permettant de mesurer les propriétés surfacique et volumique de nos matériaux en photoémission. La Figure 3.13(a) présente les spectres de photoémission intégrés de la bande de valence du GaN avant déposition de cristaux de MoS_2, aux énergies de faisceau $h\nu$ = 340 et 1300 eV. On constate une variation de la position du maximum de la bande de valence (MBV) du GaN entre ces deux énergies, indiquant la présence d'une courbure de cette bande associée au réarrangement des charges à l'interface entre le GaN et le vide. En cherchant le point d'inflexion de la courbe proche du niveau de Fermi, il est alors possible de déterminer l'énergie du maximum de la bande de valence MBV à ces deux énergies différentes et donc en sensibilité surfacique ou en sensibilité volumique. En sensibilité volumique, à $h\nu$ = 1300 eV le MBV est situés à 0.7 eV par rapport au niveau de Fermi. Ces résultats confirment le caractère p du GaN, en considérant l'amplitude de la bande interdite de 3.41 ± 0,01 eV obtenu par cathodo-luminescence Figure 3.10.

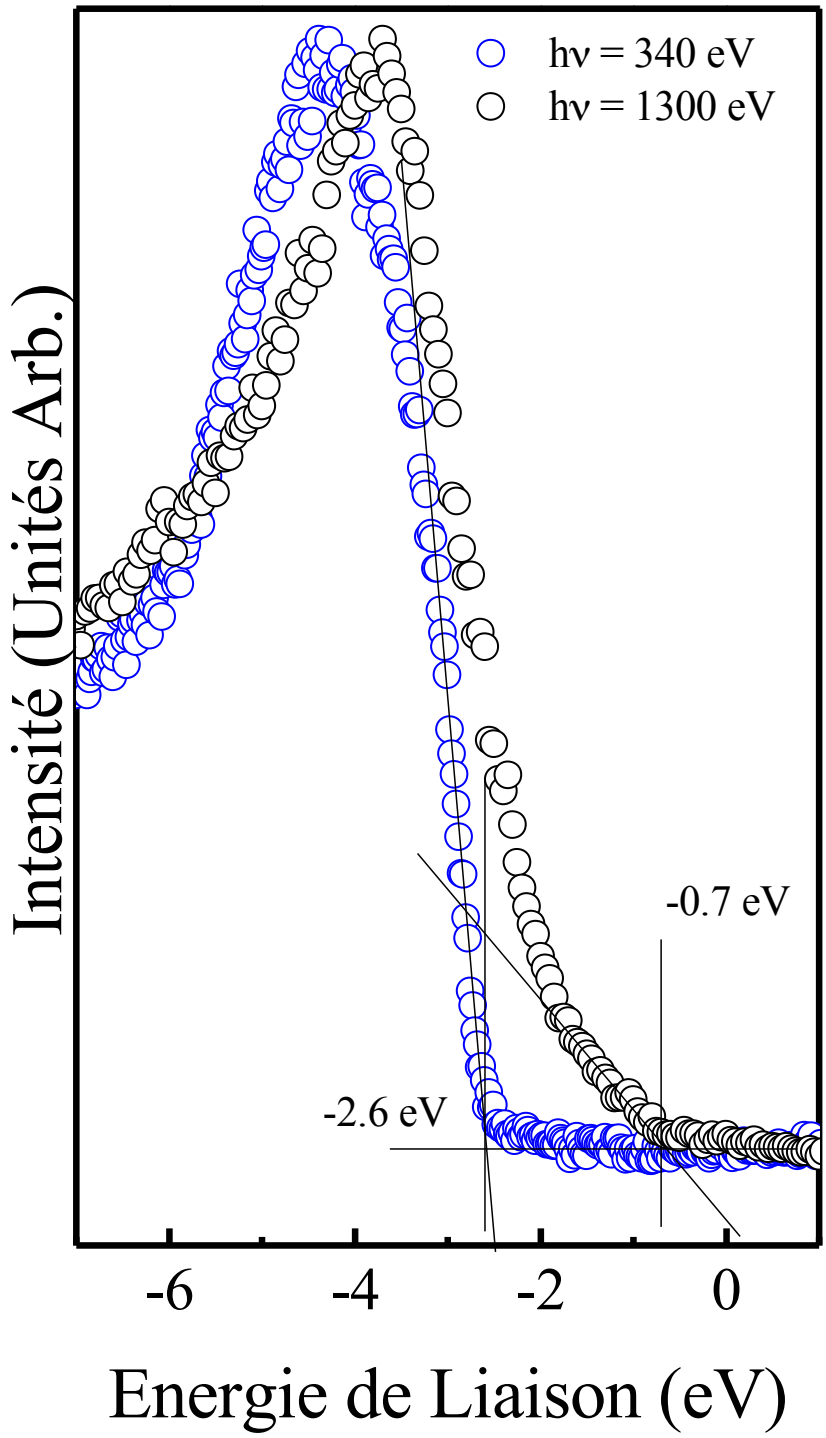

Figure 3.13 : *Spectres de photoemission intégrés de la bande de valence du GaN à hν = 340 (ronds bleus) eV et hν = 1300 eV (ronds noirs).*

Lors de cette mesure, un faisceau d'électrons accélérés à environ 2 keV entre en interaction avec les électrons de valence du GaN générant une paire électron-trous liée. La valeur de

bande interdite est obtenue en détectant la recombinaison de cette paire électrons-trous générant ainsi un photon d'énergie égale à la séparation énergétique de la paire créée. On parle de bande interdite optique qui est à dissocier de la bande interdite obtenue par des mesures de transport où l'énergie séparant les électrons et les trous inclus l'énergie nécessaire pour lier la paire. En utilisant la valeur de cette énergie de liaison obtenue dans une autre étude d'environ 0,02 eV, on en déduit une bande interdite de 3,43 eV. Par ailleurs, le spectre de photoémission obtenu à $h\nu$ = 340 eV en sensibilité surfacique montre un MBV situés à 2,6 eV indiquant une courbure de bande à l'interface GaN/vide dont l'amplitude de variation est de 1,9 eV.

La spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) permet d'identifier la position énergétique mais également d'obtenir la relation de dispersion des électrons au sein du système. En faisant varier l'orientation relative de la normale à la surface par rapport au faisceau incident, il est possible de détecter les électrons éjectés à différents angles et ainsi retrouver la relation $E= f(k)$. En regroupant les intensités ARPES détectées pour chaque énergie de liaison et chaque vecteur d'onde, il est possible de visualiser cette relation de dispersion dans une cartographie ARPES.

Une comparaison des cartographies ARPES de notre système avant et après déposition du MoS_2 est présentée Figure 3.14(a) et (b) respectivement. Les dérivées secondes de ces cartographies sont montrés Figure 3.14(c) et (d) afin d'améliorer la visibilité. Figure 3.14(a) et (c) présentent une bande dispersive parabolique située prés de 2,3 eV en dessous du niveau de Fermi attribué à la bande de valence du GaN. Après la déposition du MoS_2 Figure 3.14(b) et (d), on constate l'apparition d'une nouvelle bande plus proche du niveau de Fermi situées à 1,5 eV et correspondant à la band de valence du MoS_2. Par ailleurs, la position de la bande de valence du GaN évolue en se rapprochant du niveau de Fermi. Cela suggère un effet de la présence du MoS_2 sur cette bande modifiant la position de la bande en surface.

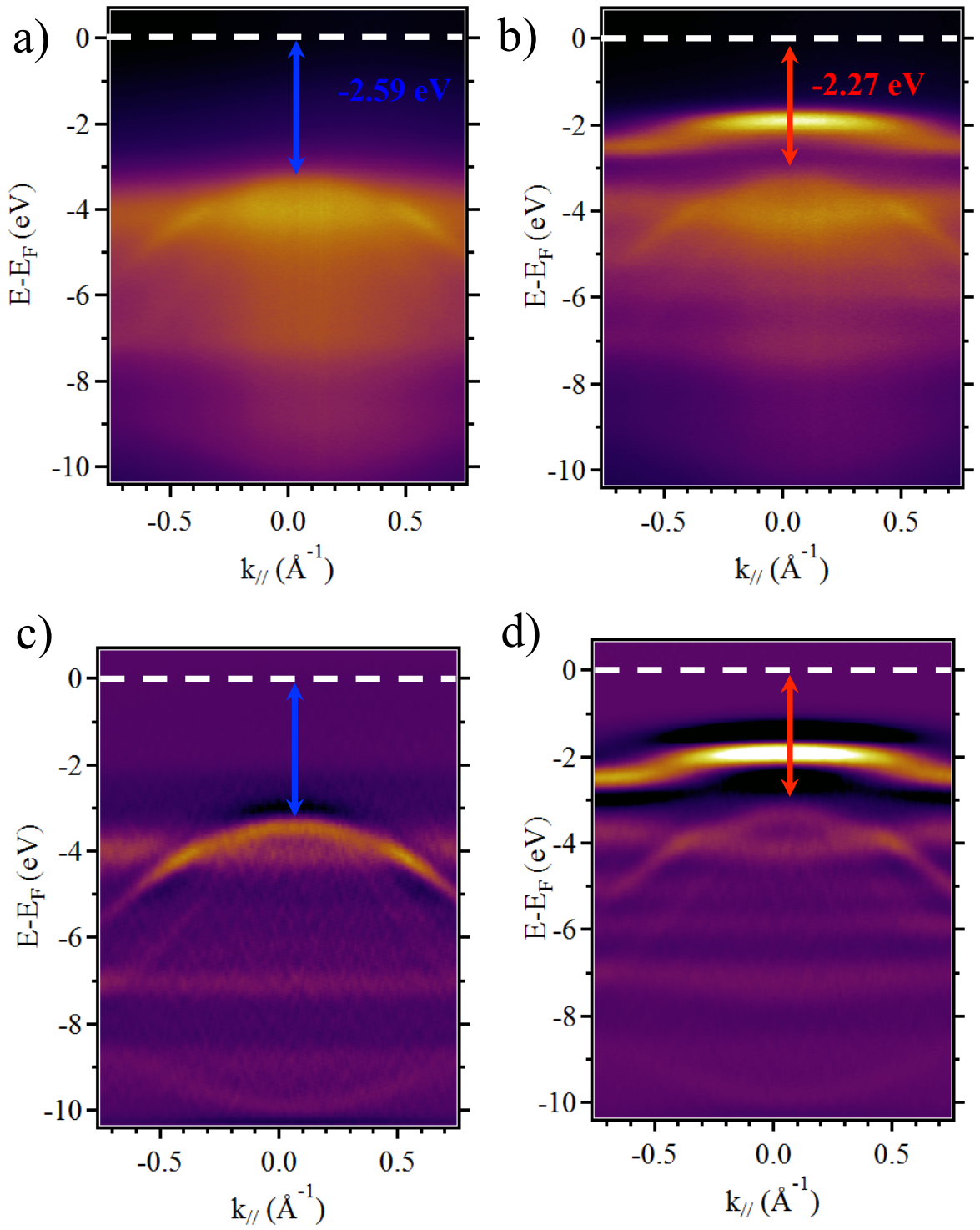

Figure 3.14: *Cartes nano-ARPES de GaN/SiC (a) et MoS2/GaN/SiC (b) à énergie de faisceau hν = 50 eV. La dérivée seconde de (a) et (b) est donnée afin d'améliorer la visibilité des cartes, respectivement (c) et (d).*

La mesure de structure de bandes intégrées en angle autour du niveau de Fermi de ce système avant et après déposition du MoS_2 (Figure 3.15(a)) nous révèle quantativement la position relative de la bande de valence du MoS_2 et du GaN par rapport au niveau de Fermi. On constate que la déposition du MoS_2 fait apparaître une nouvelle structure qui confirme la présence de nouveaux états dans la structure de bande situés à 1,5 eV. En mesurant l'évolution de la position du MBV du GaN avant et après la déposition, on constate un décalage vers le niveau de Fermi de 0,32 eV.

La mesure de l'énergie de coupure de notre système par rapport au niveau de Fermi (Figure 3.15(b)) permet de connaître le travail de sortie de la jonction en mesurant les électrons dits « secondaires ». Ces électrons émis par le système, après avoir subi des chocs inélastiques, constituent un signal ARPES presque continu dont l'énergie de coupure correspond aux électrons émis ayant, à la sortie du système, une énergie cinétique nulle. Un travail de sortie de ϕ_{GaN} = 5,23 eV a été déterminé pour le GaN seul et $\phi_{Hétéro}$ = 5,35 eV pour l'hétérostructure. Cette variation de travaux de sortie $\Delta\phi$ = 0,12 eV associée à une évolution de l'énergie du vide par rapport au niveau de Fermi suggère une réorganisation des charges à la surface du GaN lors de la formation de l'hétérostructure.

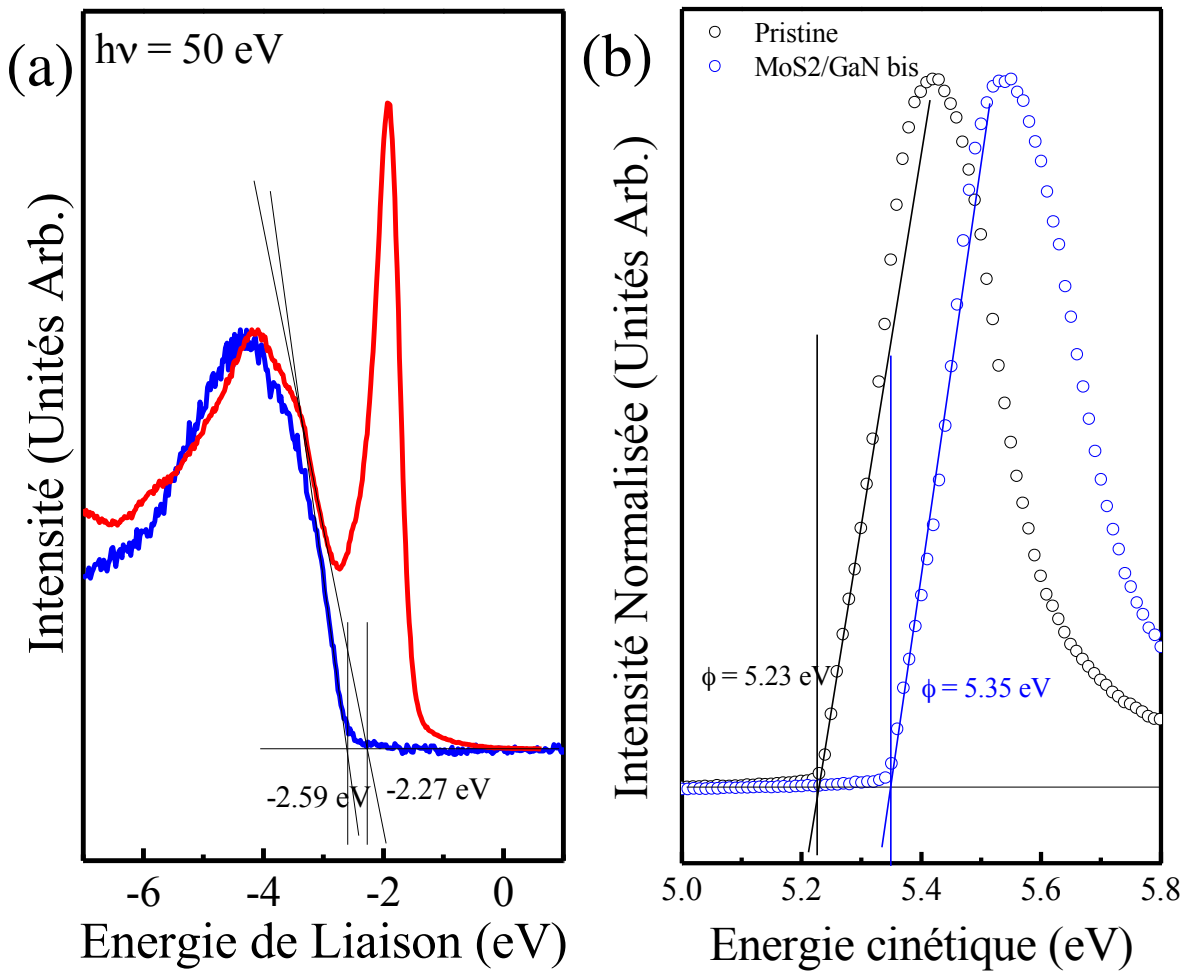

Figure 3.15 : *(a) Spectres de photoémission intégrés en angle de la bande de valence pour le GaN (courbe bleue) et sur MoS_2/GaN (courbe rouge) obtenues à énergie de faisceau hν = 50 eV (b) Intensité d'électrons secondaires en fonction de l'énergie cinétique à partir du niveau de Fermi du GaN (courbe bleue) et sur MoS_2/GaN (courbe rouge) en sensibilité surfacique à énergie de faisceau hν = 340 eV.*

Ces informations couplées à la mesure de la bande interdite permettent de dessiner un diagramme de bandes complet de notre système (Figure 3.16). On peut alors déterminer les discontinuités de bandes de conduction et de valence d'environ $\Delta E_C = 0{,}48$ et $\Delta E_V = 0{,}77$ eV respectivement. On peut clairement observer la courbure des bandes du GaN avant (courbes pointillés) et après la déposition du MoS_2 (courbes pleines). Une variation importante de la courbure de la bande de valence après le transfert (0,32 eV) indique la présence d'un dipôle d'interface compensant la variation de travaux de sortie $\Delta\phi = 0{,}12$ eV).

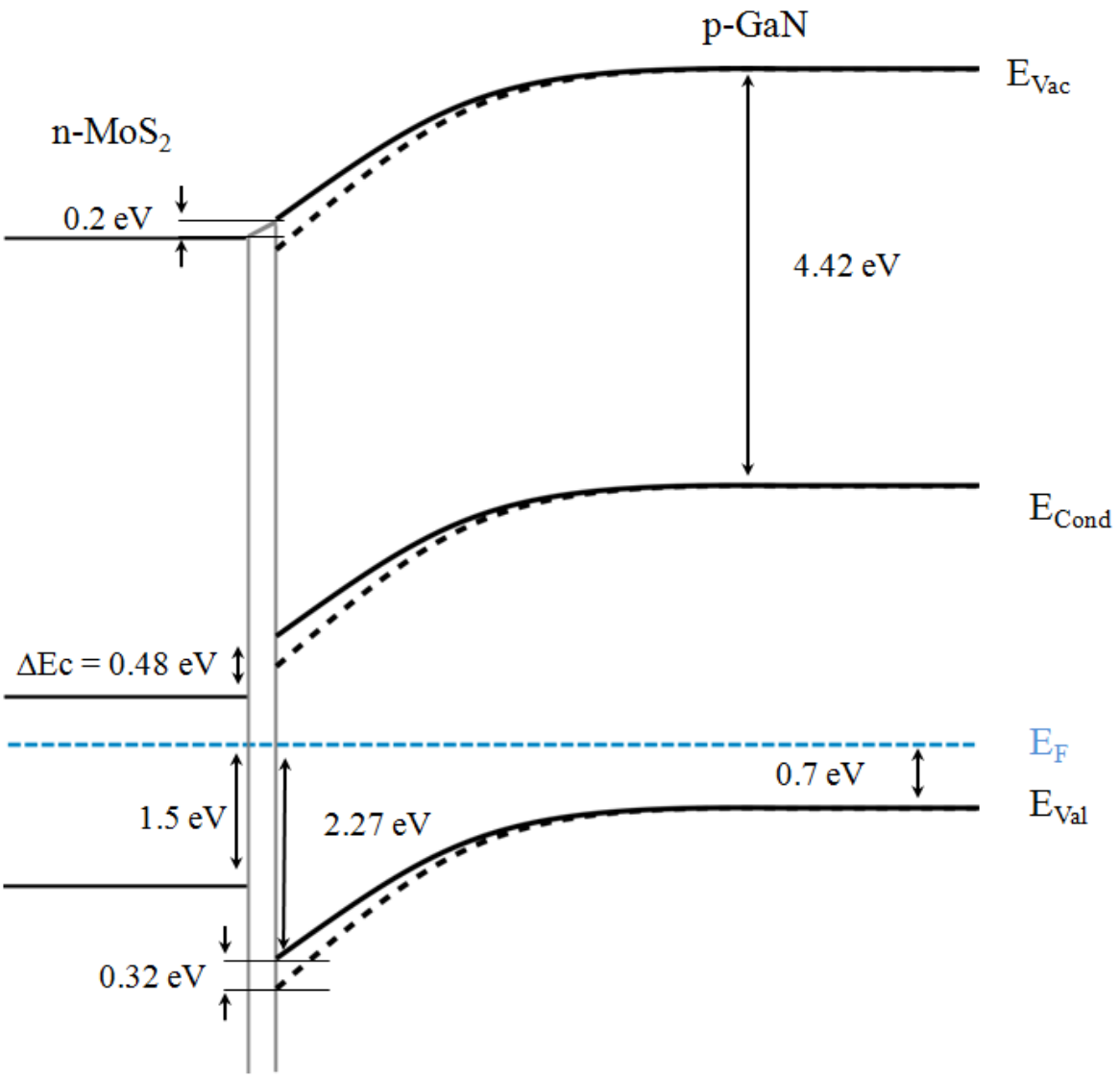

Figure 3.16 : *Représentation schématique de l'alignement de bandes de l'hétérostructure MoS_2/GaN obtenu à partir de mesure de photoémission, CL et PL. Les traits pointillés représente la position des bandes GaN avant le transfert de MoS_2. La valeur de la bande interdite du MoS_2 est prise à partir de la réf* [205].

Dans une étude similaire sur la détermination de l'alignement de bande à l'interface entre une monocouche de MoS_2 et du GaN naturellement dopé n, un alignement de type II a pu être observé avec des décalages de bandes de valence et de conduction d'environ 1,86 et 0,56 eV (voir Figure 3.17). Dans cet alignement, les positions relatives des bandes sont inversées, comparé aux résultats présentés Figure 3.16, avec les bandes de valence et de conduction du GaN plus profonde en énergie que celle du MoS_2.

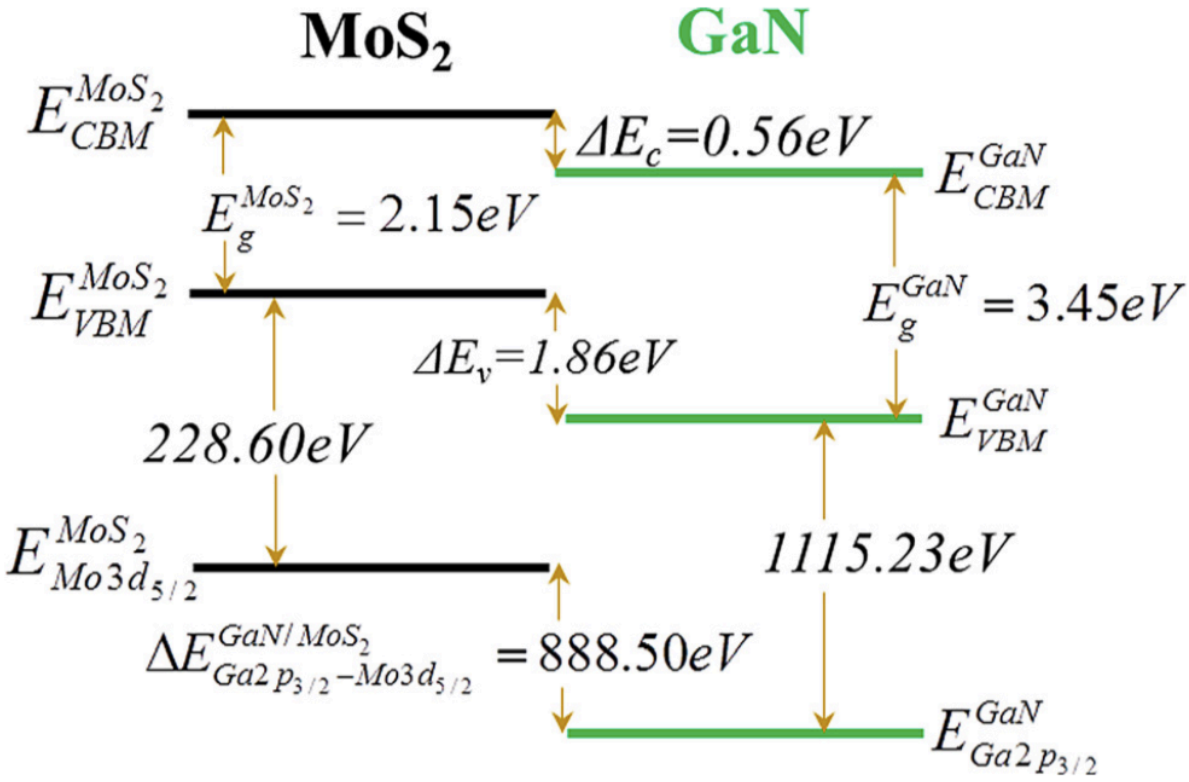

Figure 3.17: *Représentation schématique de l'alignement de bande à l'interface d'une hétérojonction de GaN/MoS_2 monocouche tirée de réf* [46].

Cette variation entre les deux configurations provient du dopage du GaN avant la mise en contact entre les deux matériaux. L'alignement du niveau de Fermi des deux matériaux impose que l'alignement entre les bandes conserve leurs positions relatives par rapport au niveau de Fermi. Dans les deux cas, le MoS_2 étant obtenu par croissance CVD, le dopage légèrement dopé n n'évolue pas ou peu entre les deux scénarios. C'est le passage du dopage n vers p dans le cas du GaN qui va complètement inverser les positions relatives des bandes du GaN par rapport à celles du MoS_2 lors de la formation de l'interface.

3.5 Conclusions

Dans ce travail, nous avons pu réaliser un transfert de MoS_2 monocouche dopé n sur plusieurs couches de GaN dopé p. La réponse optique de chacun des matériaux de l'hétérostructure a été étudiée par une combinaison de spectroscopie Raman, PL et CL en comparant les différentes configurations avant et après transfert. La spectroscopie Raman sur MoS2 a permis d'identifier une légère contrainte supplémentaire (1%) après transfert comparé au cas sur substrat de croissance. La PL et la Cl ont permis d'obtenir des informations sur les bandes interdites du MoS_2 et du GaN respectivement. L'environnement électronique de l'hétérostructure a été ensuite étudié par photoémission en sondant le comportement des électrons de niveaux de cœur et les électrons de valence avant et après la formation de l'hétérostructure. La photoémission de niveau de cœur a permis de confirmer que l'interface est dominée par les interactions de van der Waals avec l'absence de liaisons entre les matériaux. Des mesures de photoémission des électrons de valence du système a permis de comprendre et dessiner un diagramme de bandes complet du système. La comparaison de la structure électronique du GaN avant et après le transfert des cristaux de MoS_2 suggère la présence d'un transfert de charge du GaN vers le MoS_2 lors de la formation de l'interface associée à un dipôle d'environ 0,2 eV.

Conclusions et Perspectives

Ce travail de thèse présente l'étude des propriétés électroniques d'hétérostructures à base de nitrure (h-BN et GaN) et de matériaux lamellaires (graphène et MoS2). L'utilisation et l'intégration de ces matériaux bidimensionnels dans des dispositifs sont à la fois très avantageuses et séduisantes mais soulève également des problèmes pour exploiter leurs propriétés intrinsèques. En effet, l'environnement direct de ces matériaux influe fortement leurs propriétés et le choix du substrat ou de la couche supérieure doit être fait avec précaution. Ce travail se concentre sur le couplage des propriétés électriques et optiques des nitrures avec les performances mécaniques, optiques et électroniques des matériaux lamellaires à l'échelle de quelques feuillets. Par des moyens de microscopie et de spectroscopie tels que la spectroscopie Raman, de photoémission et d'absorption, une étude des propriétés électroniques, optiques et structurelles d'hétérostructures composées de plusieurs matériaux lamellaires et d'interfaces entre matériaux 2D et 3D a été réalisér. Le but de ce chapitre est de résumer les principaux résultats obtenus et de tracer les perspectives pouvant émerger de cette étude.

Dans un premier temps les propriétés structurelles et électroniques du nitrure de bore hexagonal (h-BN) ont été étudiées. Ce matériau isolant, aux propriétés optiques exotiques, s'impose dans l'intégration des matériaux 2D comme substrat idéal permettant de mettre en valeur leurs propriétés intrinsèques. Des études microscopiques et vibrationnelles ont permis de classer plusieurs sources et méthodes de déposition de cristaux de h-BN en fonction de leurs épaisseurs, dimensions latérales et qualité structurelle.

L'utilisation du graphène comme substrat pour le h-BN afin de réaliser des mesures de spectroscopie par photoémission a démontré la faisabilité de ces mesures pour ce type d'hétérostructure. Une étude de l'ordre cristallin du h-BN a été menée afin de déterminer la structure intra-feuillet par spectroscopie de niveaux de cœur et inter-feuillet à l'aide d'absorption de rayons X. La présence de déformations structurelles locales a pu être identifiée tels que la présence d'azote interstitiels et d'atomes de bore en configuration sp^3. L'absorption de rayons X révèle une structure d'absorption typique attendue pour une structure hexagonale de type sp^2. Un empilement majoritaire de type AB' a été identifié avec la contribution d'empilements de type AA' suggérant l'existence de fautes d'empilement.

Une analyse de photoémission résolue en angle a permis, pour la première fois, de révéler la structure de bande électronique du h-BN multicouche jusque là inaccessible expérimentalement dû au caractère isolant de ce matériau. La qualité des cristaux ainsi que la haute résolution spatiale et spectrale des appareils de mesure ont permis de confirmer un désalignement de la position du MBV du h-BN par rapport au point K de la ZB dans la direction KM, en bon accord avec de précédents travaux suggérant un alignement indirect de la bande interdite. Les mesures de structure de bande ont été comparées avec des calculs théoriques montrant un accord remarquable.

Des dispositifs multi-terminaux ont été réalisés sur du graphène epitaxié protégés avec des cristaux de h-BN montrant une amélioration de la mobilité électroniques des couches de graphène d'un facteur 3. Ces résultats obtenus pour du graphène fortement dopé sont ensuite comparés avec des dispositifs avec grille électrique permettant de réduire la densité de charge et ainsi augmenter la mobilité.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, la formation et l'étude d'une hétérostructure 2D/3D composée d'une monocouche de MoS_2 et d'un film de GaN dopé p et d'épaisseur 250nm a pu être réalisée. La fabrication a consisté à transférer des cristaux monocouches de MoS_2 de plusieurs dizaines de microns de long obtenus par croissance CVD sur 250 nm de GaN obtenu par croissance MBE sur substrat de SiC. Le dopage du GaN a été contrôlé par l'ajout de Mg pendant la croissance permettant d'obtenir des couches dopé P et ainsi former une hétérojonction P-N, due au dopage N intrinsèque du MoS_2. En comparant les différentes configurations avant transfert sur substrat de croissance et après le transfert, la réponse optique et la structure électronique de ce type de jonction 2D/3D ont pu être étudiées à travers la formation de l'interface. La spectroscopie Raman du MoS_2 a révélé la présence d'une faible contrainte additionnelle après le transfert. Les mesures de photoluminescence et de cathodo-luminescence ont permis d'étudier le comportement des bandes interdites de ces systèmes lors de la création de l'hétérostructure.

A l'aide de photoémission par rayon X, l'environnement chimique de l'hétérostructure a été étudié à travers la mesure des électrons de niveaux de cœur. La qualité des cristaux et du transfert a permis de confirmer l'absence de liaisons chimiques à l'interface suggérant la présence d'une interaction de vdW entre les matériaux. Des mesures de photoémission résolue en angle ont permis de mesurer les positions relatives des bandes de valences et de conductions, et du niveau du vide par rapport au niveau de Fermi avant et après la formation

de l'hétérostructure. Ces résultats ont été rassemblés dans un diagramme de bandes résumant l'alignement des bandes dans ces configurations. En comparant l'effet de la présence des cristaux de MoS_2 sur les propriétés électroniques du GaN, un transfert de charge du GaN vers le MoS_2 a pu être identifié, associé à la présence d'un dipôle d'interface de 0,2 eV.

Perspectives :

Ce travail a permis de renforcer les connaissances sur le nitrure de bore hexagonal et qui suscitent un grand intérêt dans la communauté scientifique pour différents aspects. Une mesure inédite de l'environnement électronique du h-BN par spectroscopie de photoémission apporte un nouvel outil pour sonder les propriétés structurelles et électroniques du h-BN. Une comparaison de différentes sources pourrait révéler la présence de certains défauts favorisant une luminescence de haute énergie, contenue dans la large bande interdite du h-BN. Une étude de l'effet de l'interaction de Moiré entre le h-BN et le graphène sur la structure de bande électronique du h-BN peut être également envisagée.

Une comparaison avec différentes configurations d'empilement et de dopage obtenus dans la littérature suggère la possibilité de faire varier la position relative des bandes par le choix du dopage et ainsi moduler la valeur du dipôle d'interface. Par ailleurs, une différence de dopage très spécifique entre les deux matériaux pourrait éventuellement permettre de compenser la courbure de bande naturelle dans le GaN volumique et ainsi supprimer cet effet parfois indésirable. Une étude électrique et optoélectronique des propriétés d'une telle jonction P-N permettraient de confirmer la viabilité de ce type de dispositifs et de comparer ses performances avec les dispositifs actuels.

Liste de Publications

Publications liées aux hétérostructures étudiées dans ce travail

1. *Interface Dipole and Band Bending in Hybrid p-n Heterojunction MoS_2/GaN(0001):* Hugo Henck *et. al.* *PRB* **96** 115312 (2017)

2. *Stacking fault and defects in single domain multilayered hexagonal boron nitride:* Hugo Henck *et. al.* *APL* **110**, 023101 (2017)

3. *Direct Observation of the Band Structure in Bulk Hexagonal Boron Nitride*: Hugo Henck *et. al*, *PRB*, **95**, 085410 (2017)

4. *Atomically Sharp Interface in a h-BN-epitaxial graphene van der Waals Heterostructure*: Haikel Sediri, Hugo Henck *et. al.*; *Scientific Reports* **5**, 16465 (2015)

Publications obtenues sur d'autres hétérostructures

1. *Single tetralayer gallium selenide Mexican-hat shaped electronic band structure tunability: influence of substrate and hydrogen doping:* Zeineb Ben Aziza, Hugo Henck *et. al.* Soumis

2. *Magnetic band gap opening in long sequences of rhombohedral-stacked multilayer graphene:* Hugo Henck *et.al.* Soumis

3. *Tunable quasiparticle band gap in few-layer GaSe/graphene van der Waals heterostructures:* Zeineb Ben Aziza, Hugo Henck *et. al.* *PRB*, **96**, 045404 (2017)

4. *Van der Waals Epitaxy of GaSe/Graphene heterostructure: Electronic and Interfacial Properties:* Zeineb Ben Aziza, Hugo Henck *et. al.* *ACS Nano* **10**, 9679-9686 (2016)

5. *Electrolytic phototransistor based on graphene-MoS_2 van der Waals p-n heterojunction with tunable photoresponse*: Hugo Henck *et. al.*, *APL* **109**,113103 (2016)

6. *Bandgap Inhomogeneity of MoS_2 monolayers on epitaxial graphene bilayers in Van der Waals p-n junctions:* Zeineb Ben Aziza, Hugo Henck *et. al.* *Carbon* **110**,396-403 (2016)

7. *High Electron mobility in Epitaxial Trilayer Graphene on off-axis SiC(0001) substrate*: Mahdi Hajlaoui, Hugo Henck, *et. al.*, *Scientific Reports* **6**, 18791 (2016)

8. *Large Area molybdenum disulphide-epitaxial graphene Van der Waals heterostructures*: Hugo Henck, *et. al.*, *Scientific Reports* **6**, 26656 (2016)

9. *Band Alignment and Minigaps in Monolayer MoS_2-Graphene van der Waals Heterostructures:* Debora Pierucci, Hugo Henck *et. al.*, *Nano Letters* **16**, 4054 (2016)

Bibliographie

[1] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.).*, vol. 306, no. 5696, p. 666 LP-669, Oct. 2004.

[2] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.

[3] A. Iagallo *et al.*, “Bilayer-induced asymmetric quantum Hall effect in epitaxial graphene,” pp. 1–6, Oct. 2014.

[4] J. Jobst *et al.*, “Quantum oscillations and quantum Hall effect in epitaxial graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 19, p. 195434, May 2010.

[5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene.,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.

[6] M. Jang and H. Kim, “Graphene field effect transistor without an energy gap,” *Proc. …*, pp. 2–5, 2013.

[7] A. Tejeda and P. G. Soukiassian, “Graphene: from functionalization to devices Guest Editors,” *J. Phys. D Appl. Phys. J. Phys. D Appl. Phys*, vol. 47, pp. 90201–1, 2014.

[8] B. Hunt *et al.*, “Massive Dirac Fermions and Hofstadter Butterfly in a van der Waals Heterostructure,” *Science (80-.).*, vol. 340, no. 6139, p. 1427 LP-1430, Jun. 2013.

[9] V. P. Gusynin and S. G. Sharapov, “Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 14, p. 146801, Sep. 2005.

[10] K. F. Mak, L. Ju, F. Wang, and T. F. Heinz, “Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet,” *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 15, pp. 1341–1349, Aug. 2012.

[11] S. Das and J. Appenzeller, “On the importance of bandgap formation in graphene for analog device applications,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 1093–1098, 2011.

[12] M. Lemme, “Current Status of Graphene Transistors,” *Diffus. defect data. Solid state data. Part B*, pp. 1–12, 2010.

[13] G. R. Bhimanapati *et al.*, “Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 11509–11539, 2015.

[14] S. Z. Butler *et al.*, “Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2898–2926, 2013.

[15] M. Li, C. Chen, Y. Shi, and L. Li, “Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications,” *Mater. Today*, p. 10.1016/j.mattod.2015.11.003, 2015.

[16] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, 2013.

[17] M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, “Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 3664–3670, 2013.

[18] M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, “Photovoltaics using Two-Dimensional Monolayer Materials Extraordinary Sunlight Absorption and 1 nm-Thick Photovoltaics using Two-Dimensional Monolayer Materials,” *Nano Lett.*, pp. 1–10, 2013.

[19] Y. Zhang *et al.*, “Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe2.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 2, pp. 111–5, 2014.

[20] R. Coehoorn, C. Haas, and R. a. De Groot, “Electronic structure of MoSe2, MoS2, and WSe2. II. The nature of the optical band gaps,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 12, pp. 6203–6206, 1987.

[21] P. Ajayan, P. Kim, and K. Banerjee, “Two-dimensional van der Waals materials,” *Phys. Today*, vol. 69, no. 9, pp. 38–44, 2016.

[22] F. Bonaccorso *et al.*, “Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage,” *Science (80-.).*, vol. 347, no. 6217, Jan. 2015.

[23] C.-H. Lee *et al.*, "Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 9, pp. 676–81, Sep. 2014.

[24] N. Izyumskaya, D. O. Demchenko, V. Avrutin, Ü. Özgür, and H. Morkoç, "Two-dimensional MoS2 as a new material for electronic devices," *Turkish J. Phys.*, vol. 38, pp. 478–496, 2014.

[25] S.-F. Shi and F. Wang, "Two-dimensional materials: Atomically thin p–n junctions," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 9, pp. 664–665, 2014.

[26] C. R. Dean *et al.*, "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, Oct. 2010.

[27] A. Avsar *et al.*, "Air-Stable Transport in Graphene-Contacted, Fully Encapsulated Ultrathin Black Phosphorus-Based Field-Effect Transistors," *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 4138–4145, Apr. 2015.

[28] H. Tian *et al.*, "Novel Field-Effect Schottky Barrier Transistors Based on Graphene-MoS2 Heterojunctions," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 5951, 2014.

[29] W. Zhang *et al.*, "Ultrahigh-Gain Phototransistors Based on Graphene-MoS2 Heterostructures," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–30, 2014.

[30] H. Henck *et al.*, "Electrolytic phototransistor based on graphene-MoS2 van der Waals p-n heterojunction with tunable photoresponse p-n heterojunction with tunable photoresponse," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, p. 113103, 2016.

[31] Y.-C. Lin *et al.*, "Direct Synthesis of van der Waals Solids," *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 3715–3723, 2014.

[32] X. Li *et al.*, "Van der Waals Epitaxial Growth of GaSe Domains on Graphene," *ACS Nano*, vol. 9, no. 8, pp. 8078–8088, 2015.

[33] X. Hong *et al.*, "Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS2/WS2 heterostructures," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. August, pp. 1–5, 2014.

[34] F. Wang *et al.*, "Tunable GaTe-MoS2 van der Waals p-n Junctions with Novel Optoelectronic Performance," *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 7558–7566, 2015.

[35] J. S. Ross *et al.*, "Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe2 p–n junctions," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 268–272, 2014.

[36] A. Pospischil, M. M. Furchi, and T. Mueller, "Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer p–n diode," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 257–261, 2014.

[37] Y. Zhang, J. Ye, Y. Yomogida, T. Takenobu, and Y. Iwasa, "Formation of a Stable p-n Junction in a Liquid-Gated MoS 2 Ambipolar Transistor," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3023–3028, 2013.

[38] D. Jariwala *et al.*, "Gate-tunable carbon nanotube-MoS2 heterojunction p-n diode," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 110, no. 45, pp. 18076–18080, 2013.

[39] J. Meng *et al.*, "Lateral graphene p–n junctions formed by the graphene/MoS2 hybrid interface," *Nanoscale*, vol. 7, no. 27, pp. 11611–11619, 2015.

[40] H. Coy Diaz, J. Avila, C. Chen, R. Addou, M. C. Asensio, and M. Batzill, "Direct observation of interlayer hybridization and dirac relativistic carriers in Graphene/MoS2 van der waals heterostructures," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 1135–1140, 2015.

[41] J. Y. Kwak *et al.*, "Electrical characteristics of multilayer MoS2 FETs with MoS 2/graphene heterojunction contacts," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 8, pp. 4511–4516, 2014.

[42] Y.-C. Lin *et al.*, "Atomically thin resonant tunnel diodes built from synthetic van der Waals heterostructures," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7311, 2015.

[43] Y. Li, C. Cai, Y. Gu, W. Cheng, W. Xiong, and C. Zhao, "Novel electronic properties of a new MoS2/TiO2 heterostructure and potential applications in solar cells and photocatalysis," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 414, pp. 34–40, Aug. 2017.

[44] D. Ruzmetov *et al.*, "Vertical 2D/3D Semiconductor Heterostructures Based on Epitaxial Molybdenum Disulfide and Gallium Nitride," *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 3580–3588, 2016.

[45] T. Kummell *et al.*, "Carrier transfer across a 2D-3D semiconductor heterointerface: The role of momentum mismatch," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 95, no. 8, pp. 1–5, 2017.

[46] M. Tangi *et al.*, "Determination of band offsets at GaN/single-layer MoS2 heterojunction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 3, 2016.

[47] E. V Castro *et al.*, "Limits on Charge Carrier Mobility in Suspended Graphene due to Flexural Phonons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 26, p. 266601, Dec. 2010.

[48] A. L. Grushina, D.-K. Ki, and A. F. Morpurgo, "A ballistic pn junction in suspended graphene with split bottom gates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 223102, 2013.

[49] A. S. Mayorov *et al.*, "Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature.," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2396–9, Jun. 2011.

[50] W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, and a. Zettl, "Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 24, p. 242105, 2011.

[51] L. Wang *et al.*, "One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material.," *Science*, vol. 342, no. 6158, pp. 614–7, Nov. 2013.

[52] M. S. Bresnehan *et al.*, "Integration of hexagonal boron nitride with quasi-freestanding epitaxial graphene: Toward wafer-scale, high-performance devices," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5234–5241, 2012.

[53] J. D. Caldwell *et al.*, "Sub-diffraction, Volume-confined Polaritons in the Natural Hyperbolic Material, Hexagonal Boron Nitride," *arXiv*, vol. 5, pp. 1–9, 2014.

[54] S. Dai *et al.*, "Subdiffractional focusing and guiding of polaritonic rays in a natural hyperbolic material," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6963, 2015.

[55] a. Pierret *et al.*, "Excitonic recombinations in h - BN: From bulk to exfoliated layers," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, pp. 1–7, 2014.

[56] D. D. Sarma, P. K. Santra, S. Mukherjee, and A. Nag, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy : A Unique Tool to Determine the Internal Heterostructure of Nanoparticles X-Ray Photoelectron Spectroscopy : A Unique Tool to Determine the Internal Heterostructure of Nanoparticles," 2013.

[57] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying

the properties of graphene," pp. 1–13, 2013.

[58] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio, "Scattering and Interference in Epitaxial Graphene," *Science (80-.).*, vol. 317, no. 5835, pp. 219–222, 2007.

[59] Y. Barlas, R. Côté, and M. Rondeau, "Quantum hall to charge-density-wave phase transitions in ABC-trilayer graphene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, pp. 1–5, 2012.

[60] L. a Ponomarenko *et al.*, "Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices.," *Nature*, vol. 497, no. 7451, pp. 594–7, May 2013.

[61] K. S. Novoselov *et al.*, "Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene," *Science (80-.).*, vol. 315, no. 5817, p. 1379 LP-1379, Mar. 2007.

[62] L. Liu, Y. Feng, and Z. Shen, "Structural and electronic properties of h-BN," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. September, pp. 1–8, 2003.

[63] D. Pierucci *et al.*, "Band alignment and minigaps in monolayer MoS2-graphene van der Waals heterostructures," *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 4054–4061, 2016.

[64] P. Moon and M. Koshino, "Electronic properties of graphene hexagonal boron nitride moiré superlattice," *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 155406, Jun. 2014.

[65] F. Pizzocchero *et al.*, "The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 11894, Jun. 2016.

[66] S. B. Desai *et al.*, "Gold-Mediated Exfoliation of Ultralarge Optoelectronically-Perfect Monolayers," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 21, pp. 4053–4058, Jun. 2016.

[67] J. Kim *et al.*, "Layer-resolved graphene transfer via engineered strain layers.," *Science*, vol. 342, no. 6160, pp. 833–6, Nov. 2013.

[68] C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke, "Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 37, p. 374009, Sep. 2010.

[69] K. V Emtsev *et al.*, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide.," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 203–7, Mar. 2009.

[70] M. Ostler *et al.*, "Direct growth of quasi-free-standing epitaxial graphene on nonpolar SiC surfaces," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 88, no. 8, pp. 1–7, 2013.

[71] Z. Ben Aziza *et al.*, "van der Waals Epitaxy of GaSe/Graphene Heterostructure: Electronic and Interfacial Properties," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 9679–9686, 2016.

[72] Y. Zhou *et al.*, "Epitaxy and Photoresponse of Two-Dimensional GaSe Crystals on Flexible Transparent Mica Sheets," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1485–1490, 2014.

[73] C. H. Lee, S. Krishnamoorthy, D. J. O. Hara, and J. M. Johnson, "Molecular Beam Epitaxy of 2D-layered Gallium Selenide on GaN substrates."

[74] H. C. Diaz, R. Chaghi, Y. Ma, and M. Batzill, "Molecular beam epitaxy of the van der Waals heterostructure $MoTe_2$ on MoS_2: phase, thermal, and chemical stability," *2D Mater.*, vol. 2, no. 4, p. 44010, 2015.

[75] H. F. Liu, S. L. Wong, and D. Z. Chi, "CVD Growth of MoS_2-based Two-dimensional Materials," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 21, no. 10-11–12, pp. 241–259, Dec. 2015.

[76] Q. Ji, Y. Zhang, Y. Zhang, and Z. Liu, "Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: engineered substrates from amorphous to single crystalline," *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev*, vol. 44, no. 44, pp. 2587–2602, 2015.

[77] A. Gibb, N. Alem, and A. Zettl, "Low pressure chemical vapor deposition synthesis of hexagonal boron nitride on polycrystalline metal foils," *Phys. Status Solidi*, vol. 250, no. 12, pp. 2727–2731, 2013.

[78] Y. Shi *et al.*, "Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4134–4139, 2010.

[79] S. Roth, F. Matsui, T. Greber, and J. Osterwalder, "Chemical vapor deposition and characterization of aligned and incommensurate graphene/hexagonal boron nitride heterostack on Cu(111)," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2668–2675, 2013.

[80] K. K. Kim *et al.*, "Synthesis of Monolayer Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition," *Nano Lett.*, vol. xx, p. xx, 2011.

[81] T. Sugino and T. Tai, “Dielectric Constant of Boron Nitride Films Synthesized by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, pp. L1101–L1104, 2000.

[82] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, and A. Van Tooren, “LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface,” *Surf. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 463–472, Mar. 1975.

[83] T. Seyller *et al.*, “Epitaxial graphene: A new material,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 245, no. 7, pp. 1436–1446, 2008.

[84] J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad, “The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 32, p. 323202, 2008.

[85] R. M. Tromp and J. B. Hannon, “Thermodynamics and kinetics of graphene growth on SiC(0001),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 10, pp. 1–4, 2009.

[86] T. Filleter, K. V. Emtsev, T. Seyller, and R. Bennewitz, “Local work function measurements of epitaxial graphene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 13, pp. 2012–2015, 2008.

[87] H. Hibino, S. Mizuno, H. Kageshima, M. Nagase, and H. Yamaguchi, “Stacking domains of epitaxial few-layer graphene on SiC(0001),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 8, pp. 1–6, 2009.

[88] K. Kang *et al.*, “High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity,” *Nature*, vol. 520, no. 7549, pp. 656–660, Apr. 2015.

[89] Z. Liu *et al.*, “Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers.,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 5, pp. 2032–7, May 2011.

[90] S. Tang *et al.*, “Precisely aligned graphene grown on hexagonal boron nitride by catalyst free chemical vapor deposition.,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2666, 2013.

[91] Y. Shi *et al.*, “Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition,” pp. 4134–4139, 2010.

[92] K. H. Lee *et al.*, “Large-scale synthesis of high-quality hexagonal boron nitride

nanosheets for large-area graphene electronics.," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 714–8, Feb. 2012.

[93] P. Sutter, J. Lahiri, P. Zahl, B. Wang, and E. Sutter, "Scalable Synthesis of Uniform Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Dielectric Films," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 276–281, 2012.

[94] a Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, and C. Oshima, "Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni (111) surface," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 7, pp. 4606–4613, 1995.

[95] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi, "Electronic transport in two-dimensional graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. 2, pp. 407–470, May 2011.

[96] J. N. Fuchs, M. O. Goerbig, and M. Potemski, "Des électrons sans masse dans une feuille de carbone," *Images la Phys.*, pp. 50–56, 2008.

[97] W. H. Balmain, "Bemerkungen ?ber die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen," *J. f?r Prakt. Chemie*, vol. 27, no. 1, pp. 422–430, Jan. 1842.

[98] N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako, and A. Fukumoto, "First-principles study on structural, dielectric, and dynamical properties for three BN polytypes," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 11, p. 115207, 2001.

[99] J. B. MacNaughton *et al.*, "Electronic structure of boron nitride single crystals and films," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 19, pp. 1–8, 2005.

[100] G. J. Slotman and A. Fasolino, "Structure, stability and defects of single layer hexagonal BN in comparison to graphene.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 4, p. 45009, 2013.

[101] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 11, pp. 6868–6875, 1995.

[102] J. L. Yin, M. L. Hu, Z. Yu, C. X. Zhang, L. Z. Sun, and J. X. Zhong, "Direct or indirect semiconductor: The role of stacking fault in h-BN," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406,

no. 11, pp. 2293–2297, May 2011.

[103] G. Fugallo *et al.*, "Exciton energy-momentum map of hexagonal boron nitride," vol. 165122, pp. 1–5, 2015.

[104] A. B. Preobrajenski, A. S. Vinogradov, and N. Mårtensson, "Ni 3d–BN π hybridization at the h -BN/Ni(111) interface observed with core-level spectroscopies," *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 165404, pp. 1–8, 2004.

[105] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, "Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal.," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. June, pp. 404–409, 2004.

[106] G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil, "Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor," *Nat. Photonics*, vol. 10, pp. 262–266, Jan. 2016.

[107] T. Brumme, M. Calandra, and F. Mauri, "First-principles theory of field-effect doping in transition-metal dichalcogenides: Structural properties, electronic structure, Hall coefficient, and electrical conductivity," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 15, p. 155436, Apr. 2015.

[108] K. F. Mak *et al.*, "Tightly bound trions in monolayer MoS2.," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 207–11, 2013.

[109] H. Wang, C. Zhang, W. Chan, S. Tiwari, and F. Rana, "Ultrafast Response of Monolayer Molybdenum Disulfide (MoS2) Photodetectors," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 17–20, 2015.

[110] M. M. Ugeda *et al.*, "Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 1091–1095, 2014.

[111] H. Li *et al.*, "From Bulk to Monolayer MoS2: Evolution of Raman Scattering," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1385–1390, Apr. 2012.

[112] D. Pierucci *et al.*, "Evidence for Flat Bands near the Fermi Level in Epitaxial Rhombohedral Multilayer Graphene," no. 5, pp. 5432–5439, 2015.

[113] K. Zou, F. Zhang, C. Clapp, a H. MacDonald, and J. Zhu, "Transport studies of dual-gated ABC and ABA trilayer graphene: band gap opening and band structure tuning in very large perpendicular electric fields.," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 2, pp. 369–73, Feb. 2013.

[114] J. H. Warner, M. Mukai, and A. I. Kirkland, "Atomic structure of ABC rhombohedral stacked trilayer graphene," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5680–5686, 2012.

[115] H. Kumar, D. Er, L. Dong, J. Li, and V. B. Shenoy, "Elastic Deformations in 2D van der waals Heterostructures and their Impact on Optoelectronic Properties: Predictions from a Multiscale Computational Approach," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 10872, 2015.

[116] S. Roth, F. Matsui, T. Greber, and J. Osterwalder, "Chemical vapor deposition and characterization of aligned and incommensurate graphene / hexagonal boron nitride heterostack on Cu(111).," *Nano Lett.*, no. 111, 2013.

[117] a K. Geim and I. V Grigorieva, "Van der Waals heterostructures.," *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–25, 2013.

[118] J. M. Lavine, "The behavior of p- and n-doped contacts in a space-charge depletion region," *Solid. State. Electron.*, vol. 1, no. 2, pp. 107–122, May 1960.

[119] J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, "Polarization effects, surface states, and the source of electrons in AlGaN/GaN heterostructure field effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 2, pp. 250–252, Jun. 2000.

[120] C. Zimmermann, V. Vuletic, A. Hemmerich, and T. W. Hänsch, "All solid state laser source for tunable blue and ultraviolet radiation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 18, pp. 2318–2320, May 1995.

[121] Z. Ben Aziza *et al.*, "Bandgap inhomogeneity of MoS 2 monolayer on epitaxial graphene bilayer in van der Waals p-n junction," *Carbon N. Y.*, vol. 110, pp. 396–403, 2016.

[122] D. Pierucci *et al.*, "Band alignment and minigaps in monolayer MoS2-graphene van der Waals heterostructures," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 7, pp. 4054–4061, 2016.

[123] T. Mueller, “OMNT 2D Symposium,” 2015.

[124] D. Sarkar *et al.*, “A subthermionic tunnel field-effect transistor with an atomically thin channel,” *Nature*, vol. 526, no. 7571, pp. 91–95, 2015.

[125] G.-H. Lee *et al.*, “Electron tunneling through atomically flat and ultrathin hexagonal boron nitride,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 24, p. 243114, 2011.

[126] L. Britnell *et al.*, “Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures,” *Science (80-.)*., vol. 335, no. 6071, pp. 947–950, Feb. 2012.

[127] S. V Morozov *et al.*, “Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 1, p. 16602, Jan. 2008.

[128] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, “Approaching ballistic transport in suspended graphene,” *Nat Nano*, vol. 3, no. 8, pp. 491–495, Aug. 2008.

[129] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, and P. Kim, “Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 9, p. 96802, Aug. 2008.

[130] E. Cavar *et al.*, “A single h-BN layer on Pt (1 1 1),” *Surf. Sci.*, vol. 602, pp. 1722–1726, 2008.

[131] M. Morscher, M. Corso, T. Greber, and J. Osterwalder, “Formation of single layer h-BN on Pd(111),” *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 16, pp. 3280–3284, Aug. 2006.

[132] D. Usachov *et al.*, “Quasifreestanding single-layer hexagonal boron nitride as a substrate for graphene synthesis,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 75415, 2010.

[133] R. Kumar, G. Sahu, S. K. Saxena, H. M. Rai, and P. R. Sagdeo, “Qualitative Evolution of Asymmetric Raman Line-Shape for NanoStructures,” *Silicon*, vol. 6, no. 2, pp. 117–121, 2014.

[134] D. S. Scharfstein and V. Ivashina, “Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman sinatures,” *Arxiv Prepr.*, p. 5, 2010.

[135] L. Pauling, “THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF GRAPHITE AND BORON NITRIDE,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 56, no. 6, pp. 1646–1652, Dec. 1966.

[136] M. A. Mannan, Y. Baba, N. Hirao, T. Kida, M. Nagano, and H. Noguchi, "Hexagonal Nano-Crystalline BCN Films Grown on Si (100) Substrate Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 4, no. 5, pp. 11–19, 2013.

[137] T. Komatsu, "Bulk synthesis and characterization of graphite-like B-C-N and B-C-N heterodiamond compounds," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 221–227, 2004.

[138] E. Velez-fort *et al.*, "Epitaxial Graphene on 4H-SiC (0001) Grown under Nitrogen Flux : Evidence of Low Nitrogen Doping and High Charge Transfer," *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, pp. 10893–10900, 2012.

[139] E. Velez-Fort *et al.*, "Atomic oxidation of large area epitaxial graphene on 4H-SiC(0001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 9, p. 93109, Mar. 2014.

[140] E. Landemark, C. J. Karlsson, Y.-C. Chao, and R. I. G. Uhrberg, "Core-Level Spectroscopy of the Clean Si(001) Surface: Charge Transfer within Asymmetric Dimers of the 2 x 1 and c(4 x 2) Reconstructions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, no. 10, pp. 1588–1591, 1992.

[141] M. G. Silly *et al.*, "Electronic and structural properties of graphene-based metal-semiconducting heterostructures engineered by silicon intercalation," *Carbon N. Y.*, vol. 76, pp. 27–39, Sep. 2014.

[142] I. Shimoyama, Y. Baba, T. Sekiguchi, and K. G. Nath, "NEXAFS spectra of an epitaxial boron nitride film on Ni(1 1 1)," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 137–140, pp. 573–578, Jul. 2004.

[143] W. Lei, D. Portehault, R. Dimova, and M. Antonietti, "Boron carbon nitride nanostructures from salt melts: tunable water-soluble phosphors.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 18, pp. 7121–7, May 2011.

[144] L. Ci *et al.*, "Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 5, pp. 430–435, 2010.

[145] G. Kim, A.-R. Jang, H. Y. Jeong, Z. Lee, D. J. Kang, and H. S. Shin, "Growth of High-Crystalline, Single-Layer Hexagonal Boron Nitride on Recyclable Platinum Foil," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1834–1839, Apr. 2013.

[146] W. Orellana and H. Chacham, “Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 12, p. 125205, Mar. 2001.

[147] I. Caretti and I. Jiménez, “Point defects in hexagonal BN, BC3 and BCxN compounds studied by x-ray absorption near-edge structure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, p. 23511, 2011.

[148] Q. Wu *et al.*, “Single Crystalline Film of Hexagonal Boron Nitride Atomic Monolayer by Controlling Nucleation Seeds and Domains,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. October, p. 16159, 2015.

[149] M. C. Polo, E. Martinez, J. Esteve, and J. L. Andfijar, “Preparation of B-C-N thin films by r . f . plasma assisted CVD,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 7, pp. 376–379, 1997.

[150] K. S. Park, D. Y. Lee, K. J. Kim, and D. W. Moon, “Observation of a hexagonal BN surface layer on the cubic BN film grown by dual ion beam sputter deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 3, p. 315, 1997.

[151] R. Sevak Singh, R. Yingjie Tay, W. Leong Chow, S. Hon Tsang, G. Mallick, and E. H. Tong Teo, “Band gap effects of hexagonal boron nitride using oxygen plasma,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 16, p. 163101, Apr. 2014.

[152] H. Sediri *et al.*, “Atomically Sharp Interface in an h-BN-epitaxial graphene van der Waals Heterostructure,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 16465, 2015.

[153] J. C. Koepke *et al.*, “Role of Pressure in the Growth of Hexagonal Boron Nitride Thin Films from Ammonia-Borane,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 12, 2016.

[154] P. J. Zomer, M. H. D. Guimarães, N. Tombros, and B. J. Van Wees, “Long-distance spin transport in high-mobility graphene on hexagonal boron nitride,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 16, p. 161416, Oct. 2012.

[155] T. Roy, M. Tosun, J. S. Kang, A. B. Sachid, S. B. Desai, and R. O. Y. E. T. Al, “Use Field-Effect Transistors Built from All Two-Dimensional Material Components,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 6, pp. 6259–6264, 2014.

[156] F. Withers, T. H. Bointon, D. C. Hudson, M. F. Craciun, and S. Russo, “Electron transport of WS2 transistors in a hexagonal boron nitride dielectric environment,” *Sci.*

Rep., vol. 4, p. 4967, 2014.

[157] L. Fu *et al*., "Direct Growth of MoS2/h-BN Heterostructures via a Sulfide-Resistant Alloy," *ACS Nano*, vol. 10, no. 2, pp. 2063–2070, 2016.

[158] S. Wang, X. Wang, and J. H. Warner, "All Chemical Vapor Deposition Growth of MoS2:h-BN Vertical van der Waals Heterostructures," *ACS Nano*, vol. 9, p. 5246, 2015.

[159] S. Latini, K. T. Winther, T. Olsen, and K. S. Thygesen, "Interlayer excitons and Band Alignment in MoS$_2$/hBN/WSe$_2$ van der Waals Heterostructures," 2016.

[160] M. Terauchi, M. Tanaka, K. Tsuno, and M. Ishida, "Development of a high energy resolution electron energy-loss spectroscopy microscope," vol. 194, no. November 1998, pp. 203–209, 1999.

[161] M. Petravic, R. Peter, L.-J. Fan, Y.-W. Yang, and Y. Chen, "Direct observation of defects in hexagonal boron nitride by near-edge X-ray absorption fine structure and X-ray photoemission spectroscopy," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip*., vol. 619, no. 1–3, pp. 94–97, Jul. 2010.

[162] I. Caretti and I. Jiménez, "Composition and bonding structure of boron nitride B1−xNx thin films grown by ion-beam assisted evaporation," *Chem. Phys. Lett*., vol. 511, no. 4–6, pp. 235–240, Aug. 2011.

[163] N. L. McDougall, R. J. Nicholls, J. G. Partridge, and D. G. McCulloch, "The Near Edge Structure of Hexagonal Boron Nitride.," *Microsc. Microanal*., vol. 20, no. 4, pp. 1053–9, 2014.

[164] R. Bourrellier *et al*., "Nanometric Resolved Luminescence in h-BN Flakes: Excitons and Stacking Order," *ACS Photonics*, vol. 1, no. 9, pp. 857–862, 2014.

[165] N. Marom *et al*., "Stacking and Registry Effects in Layered Materials: The Case of Hexagonal Boron Nitride," *Phys. Rev. Lett*., vol. 105, no. 4, p. 46801, Jul. 2010.

[166] A. Shmeliov *et al*., "Impurity induced non-bulk stacking in chemically exfoliated h-BN nanosheets," *Nanoscale*, vol. 5, no. 6, pp. 2290–2294, 2013.

[167] R. Bourrellier *et al.*, "Nanometric Resolved Luminescence in h - BN Flakes: Excitons and Stacking Order," *ACS Photonics*, vol. 1, pp. 857–862, 2014.

[168] C. R. Woods *et al.*, "Commensurate–incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride," *Nat. Phys.*, vol. 10, no. April, pp. 1–6, 2014.

[169] M. Yankowitz *et al.*, "Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride," *Nat. Phys.*, vol. 8, no. 5, pp. 382–386, Mar. 2012.

[170] M. Neek-Amal and F. M. Peeters, "Graphene on boron-nitride: Moir'e pattern in the van der Waals energy," vol. 1, pp. 1–4, Apr. 2014.

[171] J. Avila, M. C. Asensio, and C. Taylor, "First NanoARPES User Facility Available at SOLEIL : An Innovative and Powerful Tool for Studying Advanced Materials," *Synchrotron Radiat. News*, vol. 27, no. 2, pp. 24–30, 2014.

[172] J. Avila *et al.*, "ANTARES, a scanning photoemission microscopy beamline at SOLEIL," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 425, no. 19, p. 192023, Mar. 2013.

[173] L. Hedin, "New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*," *Phys. Rev.*, vol. 139, no. 16, pp. A796-823, 1965.

[174] S. Predin, P. Wenk, and J. Schliemann, "Trigonal warping in bilayer graphene: Energy versus entanglement spectrum," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 11, p. 115106, Mar. 2016.

[175] M. Mucha-kruczy *et al.*, "Characterization of graphene through anisotropy of constant-energy maps in angle-resolved photoemission," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 195403, 2008.

[176] J. M. P. J. and F. M. P. and R. N. C. F. and G. A. Farias, "Valley polarization due to trigonal warping on tunneling electrons in graphene," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 4, p. 45301, 2009.

[177] T. Ando, T. Nakanishi, and R. Saito, "Berry's Phase and Absence of Back Scattering in Carbon Nanotubes," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 67, no. 8, pp. 2857–2862, Aug. 1998.

[178] O. V. Yazyev and A. Kis, "MoS2 and semiconductors in the flatland," *Mater. Today*, vol. 18, no. 1, pp. 20–30, 2015.

[179] O. Ambacher, “Growth and applications of Group III-nitrides,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 20, p. 2653, 1998.

[180] B. J. Baliga, “Gallium nitride devices for power electronic applications,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 7, p. 74011, 2013.

[181] P. G. Neudeck, R. S. Okojie, and L.-Y. Chen, “High-temperature electronics - a role for wide bandgap semiconductors?,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 90, no. 6. pp. 1065–1076, 2002.

[182] J. J. Wierer, A. David, and M. M. Megens, “III-nitride photonic-crystal light-emitting diodes with high extraction efficiency,” *Nat Phot.*, vol. 3, no. 3, pp. 163–169, Mar. 2009.

[183] F. A. Ponce and D. P. Bour, “Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices,” *Nature*, vol. 386, no. 6623, pp. 351–359, Mar. 1997.

[184] S. Arafin, X. Liu, and Z. Mi, “Review of recent progress of III-nitride nanowire lasers,” *J. Nanophotonics*, vol. 7, no. 1, p. 74599, 2013.

[185] S. C. and B. L. S. and M. H. W. and U. K. Mishra, “Current status and scope of gallium nitride-based vertical transistors for high-power electronics application,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 7, p. 74014, 2013.

[186] C. H. Lee *et al.*, “Molecular Beam Epitaxy of 2D-layered Gallium Selenide on GaN substrates,” *arXiv:1610.06265*, 2016.

[187] L. M. Gan *et al.*, “Layer-Transferred MoS2/GaN PN Diodes,” *arXiv:1505.05196*, 2015.

[188] M. Tangi *et al.*, “Band Alignment at GaN/Single-Layer WSe_2 Interface,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.6b15370, 2017.

[189] P. Gupta *et al.*, “Layered transition metal dichalcogenides: promising near-lattice-matched substrates for GaN growth,” vol. 6, p. 23708, Mar. 2016.

[190] R. R. L. and V. M. and L. Z. and K. C. and M. L. and S. D. and G. B. and O. D. and G. Borghs, “Mg doping of GaN by molecular beam epitaxy,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol.

44, no. 13, p. 135406, 2011.

[191] Z. Yang, L. K. Li, and W. I. Wang, "P-type Mg-doped GaN grown by molecular beam epitaxy using ammonia as the nitrogen source," *MRS Proc.*, vol. 395, 1995.

[192] K. I. and K. K. and N. O. and H. H. and M. K. and H. Petek, "The effect of n- and p-type doping on coherent phonons in GaN," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 20, p. 205404, 2013.

[193] G. H. Han *et al.*, "Seeded growth of highly crystalline molybdenum disulphide monolayers at controlled locations.," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6128, Jan. 2015.

[194] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund, S. T. Pantelides, and K. I. Bolotin, "Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS 2," *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 3626–3630, 2013.

[195] C. Rice *et al.*, "Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS2," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 8, 2013.

[196] Y. Cai, J. Lan, G. Zhang, and Y. W. Zhang, "Lattice vibrational modes and phonon thermal conductivity of monolayer MoS 2," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, no. 3, pp. 1–8, 2014.

[197] D. Pierucci *et al.*, "Large area molybdenum disulphide-epitaxial graphene vertical Van der Waals heterostructures," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 26656, 2016.

[198] S. Strite and H. Morkoç, "GaN, AlN, and InN: A review," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 10, no. 4, pp. 1237–1266, Jul. 1992.

[199] S. S. Kushvaha *et al.*, "Structural, optical and electronic properties of homoepitaxial GaN nanowalls grown on GaN template by laser molecular beam epitaxy," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 107, pp. 87818–87830, 2015.

[200] M. Mishra, T. C. S. Krishna, N. Aggarwal, and G. Gupta, "Surface chemistry and electronic structure of nonpolar and polar GaN films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 345, pp. 440–447, Aug. 2015.

[201] S. Mattila, J. a. Leiro, M. Heinonen, and T. Laiho, “Core level spectroscopy of MoS2,” *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 24, pp. 5168–5175, Dec. 2006.

[202] I. S. Kim *et al.*, “Influence of Stoichiometry on the Optical and Electrical Properties of Chemical Vapor Deposition Derived MoS 2,” no. Cvd, pp. 1–34.

[203] W. Zhou *et al.*, “Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disul fi de,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2615–2622, 2013.

[204] R. Addou *et al.*, “Impurities and Electronic Property Variations of Natural MoS 2 Crystal Surfaces,” *ACS Nano*, no. 9, pp. 9124–9133, 2015.

[205] M. M. Ugeda *et al.*, “Giant bandgap renormalization and excitonic e ects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor,” *Nat. Mater.*, vol. 13, pp. 1091–1095, 2014.

ÉCOLE DOCTORALE
Physique en Île-de-France (EDPIF)

Titre : Hétérostructures de van der Waals à base de nitrure

Mots clés : Matériaux 2D – Hétérostructures – Van der Waals – Nitrures – Jonctions 2D/3D

Résumé : Le sujet de cette thèse est à l'interface entre l'étude de composés à base de nitrure et des structures émergeantes formées par les matériaux bidimensionnels (2D) d'épaisseur atomique. Ce travail se consacre à l'hybridation des propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs à larges bandes interdites que sont les nitrures et des performances mécaniques, électriques et optiques des matériaux lamellaires, récemment isolées à l'échelle d'un plan atomique, qui sont aujourd'hui considérées avec attention aux regards de futures applications et d'études plus fondamentales. En particulier, une étude des propriétés électroniques, optiques et structurelles d'hétérostructures composées de plusieurs matériaux lamellaires et d'interfaces entre matériaux 2D et 3D a été réalisée par des moyens de microscopie et de spectroscopie telle que la spectroscopie Raman, de photoémission et d'absorption.
Ce manuscrit traite dans un premier temps des propriétés structurelles et électroniques du nitrure de bore hexagonal (h-BN), matériau isolant aux propriétés optiques exotiques et essentiel dans la future intégration de ce type de matériaux 2D permettant de mettre en valeur leurs propriétés intrinsèques.
En utilisant le graphène comme substrat, les problèmes de mesures par photoémission rencontrés pour des matériaux isolants ont pu être surmontés dans le cas du h-BN et une étude des défauts structurels a pu être réalisée. Par conséquent, les premières mesures directes de la structure de bande électronique de plusieurs plans de h-BN sont présentées dans ce manuscrit.
Dans un second temps, une approche d'intégration de ces matériaux 2D différente a été étudiée en formant une hétérostructure 2D/3D. L'interface de cette hétérojonction, composée d'un plan de disulfure de molybdène (MoS_2) de dopage intrinsèque N associé à 300 nm de nitrure de gallium (GaN) intentionnellement dopé P à l'aide de magnésium, a été caractérisée. Un transfert de charge du GaN vers le MoS_2 a pu être identifié, suggérant un contrôle des propriétés électroniques de ce type de structure par le choix de matériaux.
Ces travaux ont permis de révéler les diagrammes de bandes électroniques complets des structures étudiées permettant une meilleure compréhension de ces systèmes émergeants.

Title : Nitride-based van der Waals heterostructures

Keywords : 2D Materials – Heterostructures – Van der Waals – Nitrides – 2D/3D Jonctions

Abstract : This thesis is at the interface between the study of nitride based compounds and the emerging structures formed by atomically thin bi-dimensional (2D) materials. This work consists in the study of the hybridization of the properties of large band gap materials from the nitride family and the mechanical, electronic and optical performances of layered materials, recently isolated at the monolayer level, highly considered due to their possible applications in electronics devices and fundamental research. In particular, a study of electronics and structural properties of stacked layered materials and 2D/3D interfaces has been realised with microscopic and spectroscopic means such as Raman, photoemission and absorption spectroscopy.
This work is firstly focused on the structural and electronic properties of hexagonal boron nitride (h-BN), insulating layered material with exotic optical properties, essential in the purpose of integrating these 2D materials with disclosed performances.
Using graphene as an ideal substrate in order to enable the measure of insulating h-BN during photoemission experiments, a study of structural defects has been realized. Consequently, the first direct observation of multilayer h-BN band structure is presented in this manuscript. On the other hand, a different approach consisting on integrating bi-dimensional materials directly on functional bulk materials has been studied. This 2D/3D heterostructure composed of naturally N-doped molybdenum disulphide and intentionally P-doped gallium nitride using magnesium has been characterised. A charge transfer from GaN to MoS_2 has been observed suggesting a fine-tuning of the electronic properties of such structure by the choice of materials.
This work presents the full band alignment diagrams of the studied structure allowing a better understanding of these emerging systems.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France